THE VOCABULARY OF ORGANIC CHEMISTRY

洪　盈　叶永涵　王圣峥
陈光文　张雅芳　刘宗臣　编译

辽宁教育出版社

有机化学辞典

洪　盈　叶凤阁
王圣符　陈光文　编译
张雅芳　刘宗正
洪　盈　叶凤阁　审校

辽宁教育出版社
一九八九年·沈阳

有机化学辞典

洪　盈　叶凤阁　王圣符　陈光文　张雅芳　刘宗正　编译

辽宁教育出版社出版　辽宁省新华书店发行

（沈阳市南京街6段1里2号）　沈阳新华印刷厂印刷

字数：570,000　开本：$850\times1168^{1}/_{32}$　印张：23　插页：5

印数：1—2,000

1989年3月第1版　1989年3月第1次印刷

责任编辑：周广东　责任校对：理　广

封面设计：赵多良

ISBN 7-5382-0516-0/Z·18

定价：11.00元

编译者的话

美国辛辛那提大学化学系 M.Orchin 等教授合编的《有机化学词典》(Vocabulary of Organic Chemistry, 1980)一书，其出发点来自该校有机化学教师们的工作实践。作者意图选择适量的有机化学词汇，给予简明而准确的定义，以帮助化学专业的大学生在丰富庞杂的有机化学知识范畴内，掌握那些应知的内容。

本书具有以下特色：

首先，收集的词及概念共1300条，有一定的深广度。其中除基础有机化学常用词汇外，还加上一部分有关结构与反应理论及实验技术方面的重要术语。词条数量也因学科间交叉而扩大（限于篇幅，本书中未包含波谱学和光化学的有关词汇）。最后四章中有的题材超过一般有机化学教材的范围，这主要是因为它们代表着当代化学界所关心的和较为活跃的新领域。

其次，词汇的阐述和解释，力求精练。原则上大都不超出普通有机化学的深度。为了便于说明，多附实例及必要图表。

第三，在编排方式上既不同于一般词典，也不是一本包括结构命名的有机化合物目录。书中将所选全部词条，按所属专题分章编排。各章顺序及每章词条顺序都与有机化学教学顺序大体一致。这种将相关词汇及概念编列一起的方式，不但便于查找，而且有助于前后联系、比较，增强理解。所以，虽然是一本词典，却可起到辅助教材或自学教材的作用。此类词汇书籍在国内尚属少见。

关于本书的使用对象问题，作者力图使之能够吸引更多方

面的读者。因此，尽可能兼顾大学的化学、化工专业师生及其他化学科学工作者、工程技术人员等的要求。对于中等学校教师估计也会有一定的参考价值。

为了保持本书的特色，同时又适应我国读者，在编译时，除尽量忠实原书的布局，保留了十五个专题（章）和绝大部分词条外，还根据教学科研中实践，参阅有关资料，作了必要的少量删节、补充和修改。文字则力求简洁明了。

其它方面需要说明的有：词汇译名主要依据《有机化学命名原则》（中国化学会，1980）；《英汉化学化工词汇》（第三版，科学出版社，1984）及其它专门性小册子等。外国人名一律不汉译而采用英（或德）语写法。每章后附有中外人名对照表。书后的英中名词概念索引，按英文字母表顺序排列，注明所在词条号码，以便查阅。

本书由沈阳农业大学叶凤阁（1，2，8，13章）；沈阳药学院刘宗正（3，10章），陈光文（4，7章），张雅芳（5，6章），洪盈（9，14，15章），王圣符（11，12章）六人共同编译。由叶凤阁初审，洪盈复审。尽管我们作了很大努力，但限于水平，加之成稿时间仓促，肯定有疏漏错误之处，热诚欢迎读者批评指正。

编 译 者

1985年12月于沈阳

目　录

第一章 对称动作和对称元素

Symmetry Operations and Symmetry Elements

本 章 目 录

1.01 等价取向 Equivalent Orientations

能够彼此重合并且无法区分的分子取向。

1.02 对称动作 Symmetry Operation

使分子成等价取向的某些人为动作。

实例：水分子（下图a）绕所示轴旋转180°，产生一个与原分子取向等价的新的取向（下图b），两种取向无法区分，能够重合。在这种动作下，氢原子彼此换位，氧原子转换后还是本身。因此，可以说施行了一种对称动作（表面上看似乎没有

进行）。

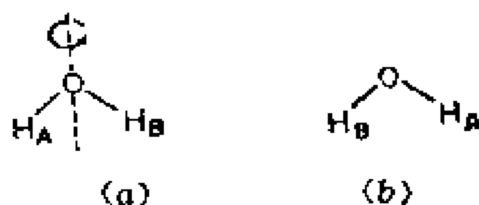


图1.02 旋转180° H_A换成H_B

1.03 同一取向 Identical Orientation

与原来取向相同的等价取向。

实例：将水分子旋转180°可得到一种等价取向。若再旋转180°（顺时针或反时针方向），就可恢复原来的取向，即同一取向。当分子绕其通过质量中心的任一假想轴旋转360°时，总是得到同一取向。自然，完成一个对称动作后，无论所产生的取向是等价的还是同一的，都无法区分。

1.04 对称元素 Symmetry Elements

使对称动作有可能施行的假想的对称线、点、平面及其组合。分子中可能存在的对称元素是：旋转轴、对称中心、对称面和更迭对称轴。

1.05 旋转轴，C_p Rotational Axis

又称对称轴。通过分子质量中心的一个假想轴，绕这个轴旋转一定角度后（即对称动作），能得到与原分子取向完全重合的取向。旋转轴也叫真轴。

实例：图 1.02a 中的虚线表示的就是旋转轴，绕其旋转180°得到与原来分子取向完全重合的一种取向。

1.06 旋转轴的“阶次” The “Fold” of a Rotational Axis

C_p中的 p等于360°/Θ，其中 Θ 是产生完全重合取向的最小角度（基转角）。

实例：在图1.02 中，水分子绕旋转轴旋转 180°($\frac{\pi}{2}$)时，水分子自身重复。这个旋转轴叫二阶（重）旋转轴，通常记作

C_2. C 代表旋转，右下标 2 代表二阶（重）。苯有六阶（重）旋转轴C_6（见下图）。绕这个轴旋转 60°($\frac{2\pi}{6}$)时，得到这个分子本身，因为所有的碳原子及氢原子转变成最近邻的碳原子和氢原子。苯还有三个能将相对碳原子二等分的 C_2 轴和三个将相对键二等分的C_2 轴。这两种旋转轴如下图所示，图中每种轴仅画出一个。六个 C_2轴都在分子平面内，而C_6 轴垂直于分子平面。这个C_6轴还和一个C_3轴、一个C_2轴重合。

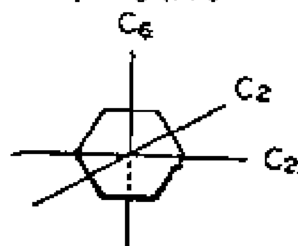


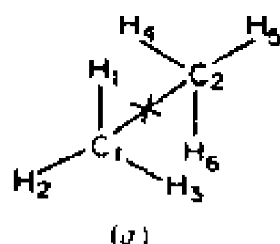
图1.06 苯的三个不同的旋转轴

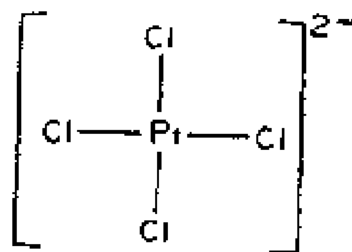
1.07 对称中心，i Center of Symmetry

分子的中心点，通过该点反演时，分子中每个原子都会遇到一个等价原子。这种反演可说明如下：

分子中每个原子通过质量中心划一条直线，并延长至这个中心等距离，在延长线上可遇到一个等价原子。

实例：下图 a 所示的乙烷取向有一个对称中心 i，即碳-碳键的中心标×处。如果从 H_1 到分子中心划一直线并等距离延长，会遇到等价原子H_6；同样，由H_2划线会遇到H_5；由H_3划线会遇到 H_4。两个碳原子也有类似关系。还有可能有一个原子位于对称中心，例如$[PtCl_4]^{2-}$中的Pt(下图b)。





(a) 有对称中心的分子　　(b) 有原子位于对称中心的分子

图1.07

1.08 反演 Inversion

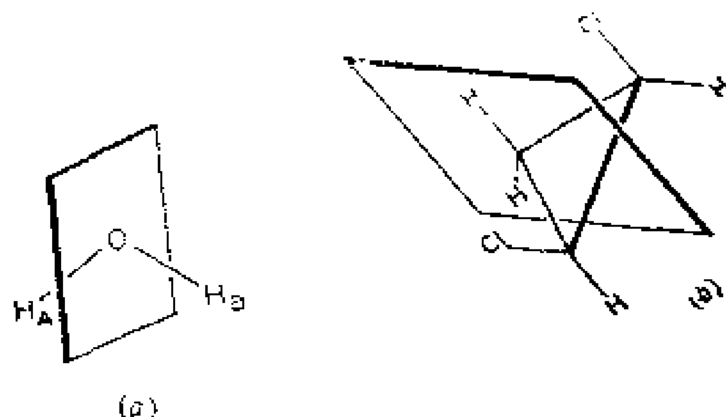
通过对称中心 i 反演后，分子中每个原子都会遇到等价原子的对称动作。

实例：乙烷分子中（图1.07），经过反演 H_1 转换成 H_6，H_2 转换成 H_5，H_3 转换成 H_4，C_1 转换成 C_2。反之亦然。在三维笛卡儿坐标系内，这种动作会使每个点（x、y、z）转换成（$-x$、$-y$、$-z$）。

1.09 对称面，σ Plane of Symmetry

等分分子的一个平面，通过该平面反映时，平面一边的每个原子都会在平面另一边遇到其等价原子。这个对称面也叫镜面，记作 σ，源于德语*Spiegel*，意即镜面。

实例：每个平面分子必定有一个对称面，即分子平面。因此，H_2O中分子平面就是对称面。垂直于分子平面并含C_2轴的平面也是镜面，因为通过这个平面反映，H_A 转换成 H_B，O 还是它本身（见下图a）。顺-1,2-二氯环丙烷的镜面如下图b。



（a）H_2O中的镜面　　（b）顺-1,2-二氯环丙烷中的镜面

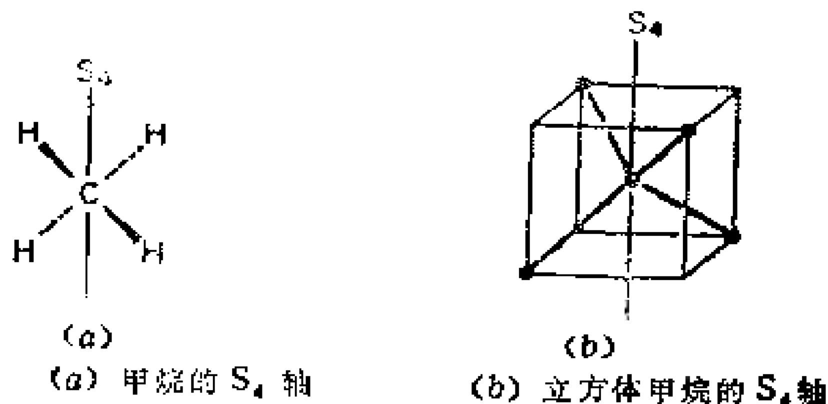
图1.09

1.10 旋转-反映对称轴，S_p Rotation-Reflection Axis of Symmetry

又称更迭对称轴或交替对称轴（Alternating Axis of Symmetry）。将分子绕通过质量中心的假想轴旋转一定角度Θ后，再通过一个垂直于这个轴的平面进行反映，这种联合动

作导致一种与原来分子取向无法区分的新的分子取向，这个分子就具有旋转-反映对称轴。这种轴还叫非真轴，记作S，用数字作右下标，表示它的阶次，即S_p，其中$p=360°/\Theta°$。

实例：如图1.07a所示的乙烷分子取向，其S_6轴与C—C键轴重合，绕S_6轴顺时针旋转60°，接着用一个垂直于C—C键轴的平面反映，使H_1转到原来H_5所占据的位置，H_3转到H_6，C_1转到了C_2的位置。进行S_p动作，等价原子按照更迭顺序从反映面的一边移到另一边，因此得名更迭轴。许多对称性大的分子含有不止一个S_p轴。例如甲烷（CH_4）有多个S_4轴（下图a）。这种轴穿过分子中心并等分相对的HCH角。绕S_4轴顺时针旋转90°，接着用一个垂直于该轴的平面反映，能使分子复原成与原分子完全重合的一种取向。用立方体描述四面体甲烷时（下图b），很容易看出其它的S_4轴，图中所示的S_4轴将立方体平分为两半。因为一个立方体有六个等价面，所以有三个S_4轴。但要注意，甲烷中的S_4轴又是一个C_2轴。



(a) 甲烷的 S_4 轴　　(b) 立方体甲烷的 S_4轴

图1.10

1.11 Newman投影式 Newman Projection
(M.S.Newman, 1909—)

最初用来表示二碳体系中原子的空间相对关系的式子，由上向下观察碳-碳键轴并将所有碳及与其相连的基团投影在同一平面上得到。在这种投影式中，前面碳原子用中心点，所连基团用长实线连结，相交于这个碳原子。后面的碳原子用以中心

点为圆心的圆代表，与之相连的基团用连到圆周上的短实线连结。这种投影式现普遍用于表示空间关系。

实例：乙烷的交叉式构象（图1.07*a*）的 Newman 投影式如下图。

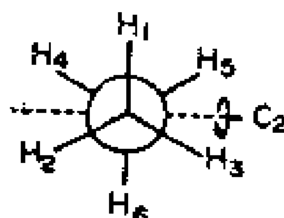


图1.11 交叉式乙烷的Newman投影式和一个C_2轴

乙烷（$CH_3—CH_3$）的这种投影式，在进行各种对称动作时，描绘六个氢原子的相对关系特别有用。所示C_2轴能使$H_1 \to H_6$，$H_3 \to H_5$，$H_2 \to H_4$。

1.12 对称动作类别 Classes of Symmetry Operations

分子中常常有不止一个C_p轴、σ平面或S_p轴，如果对分子进行另一种对称动作而使不同的σ、C_p或S_p相互替换，那么σ、C_p或S_p这些动作就属于同类。

实例：方形平面配合物$[PtCl_4]^{2-}$（下图）。通过 Cl-Pt-Cl 的点线是C_2轴，而将对顶〔ClPtCl〕角等分二等分的短虚线是C'_2轴，这个方形平面分子有一个垂直于分子平面的C_4轴。绕这个轴旋转90°，两个C_2轴可相互替换，两个C'_2轴也可相互替换，因此两个C_2轴属于同类（二阶），两个C'_2轴也是如此。因为该分子没有对称动作能使C_2轴变成C'_2轴，所以它们属于异类。

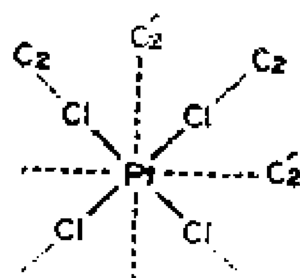


图1.12 $[PtCl_4]^{2-}$中的两类C_2轴

1.13 等价对称动作 Equivalent Symmetry Operations

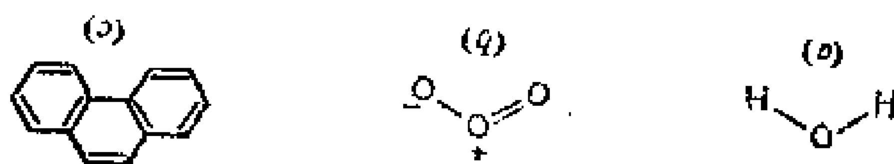
使分子变成同一个取向的不同对称动作。

实例：动作 i 和S_2是等价的。对图1.11所示的乙烷施行动作 i，使$H_1\rightarrow H_6$，$H_3\rightarrow H_4$和$H_2\rightarrow H_5$。若以平行于 C—H_1 键的投影并等分C—C键的轴施行S_2动作（不是 C_2轴！），即绕该轴进行二阶旋转，接着以垂直于该轴的平面进行反映，其结果刚好与操作 i 相同，所以 $i=S_2$。另一个十分重要的关系是 $\sigma=S_1$ 。这些例子说明了更迭对称轴的重要性。确实，只有两种独立的点对称动作，即 C_P 和 S_P，分别称为真轴和非真轴。上述举例恰好说明了这类等价性。

1.14 点群 Point Groups

分子可以根据对它们施行的对称动作，例如C_P、σ、i、S_P进行分类。所有这些动作都称之为点对称动作，因为经过这些动作，分子的质量中心点总是保持不变。具有完全相同的对称元素并且只有这些对称元素的分子属于同群，确切地说，属于相同点群。

实例：分子H_2O、O_3 和菲(下图a、b、c) 都属于相同点群，因为它们三个都含有两个对称面和一个 C_2 轴 。以这些对称元素为特点的特定点群，因为有 C_2 轴和含这个 C_2轴的两个对称面，所以记作C_{2v}。



(a) 水 (b) 臭氧 (c) 菲

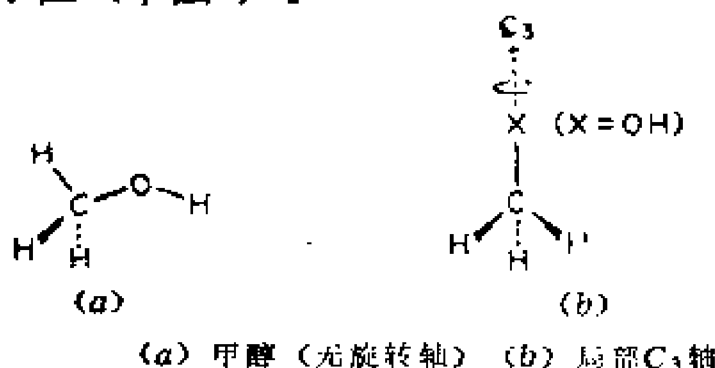
图1.14 属于相同点群的分子

1.15 甲基局部对称性 Local Symmetry of the Methyl Group

通式为CH_3—A的分子中甲基有对称性，其中 A 为任一可能的原子团。一般说来，这种对称性不是整个分子的特点。因

为绕C—A轴自由旋转，三个氢可通过 C_3轴相互替换。因此，局部对称性使之有一个C_3轴和三个对称面。

实例：甲醇CH_3OH，其取向如下图*a*时，有一个对称面，而在多数其它取向中没有这类对称性，可见甲醇中的甲基有局部C_3轴对称性（下图*b*）。



(*a*) 甲醇（无旋转轴） (*b*) 局部C_3轴

图1.15

1.16 对称（的） Symmetric

施行适于某分子的对称动作时，该分子的某种性质的符号和数量没有变化，那么就说这种性质关于那种对称动作（或与

镜面反映时，箭头互换且方向相反。这种伸缩振动关于镜面是反对称（的）。

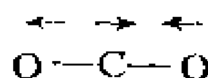


图1.17 H_2O的伸缩方式关于镜面反对称

1.18 *g*和*u*

源于德语 *Gerade* 和 *Ungerade*，意即偶和奇。在讨论有对称中心的分子的性质时，对称记作*g*，反对称记作*u*。

实例：CO_2是线型分子，有一个对称中心。这个分子的两个氧原子向同一方向振动时（下图*a*），这种运动关于通过质量中心进行反映是反对称，用*u*表示；对称伸缩用*g*表示(下图*b*)。



(*a*)



(*b*)

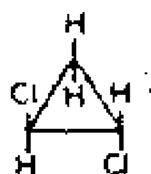
(*a*) CO_2的反对称伸缩（*u*） (*b*) CO_2的对称伸缩（*g*）

图1.18

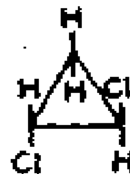
1.19 非对称（的） Dissymmetric

不能与其镜象完全重合，含一个或多个任何阶次旋转轴为唯一对称元素的分子是非对称（的）。

实例：反-1,2-二氯环丙烷（下图*a*）是非对称的，有一个C_2轴在三个碳原子组成的平面内，而它的镜象（下图*b*）却不能与原来分子重合。



(*a*)



(*b*)

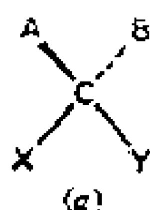
(*a*) 非对称分子 反-1,2-二氯环丙烷 (*b*) 反-1,2-二氯环丙烷的镜象

图1.19

1.20 不对称（的） Asymmetric

没有任何对称元素（除了一切分子都有的穿过质量中心的无数个 C_1 轴而外）的分子是不对称（的）。所有不对称分子必然是非对称分子。但是实例表明，非对称分子不一定是不对称分子。

实例：含有连结四个不同基团的一个碳原子的化合物总是不对称的（下图*a*），这是不对称的充分条件。1,1,2-三氯环丙烷（下图*b*）中的 C_1 和 C_3 分别连有两个等价基团，而 C_2 则连有四个不同基团，因此这个分子是不对称的。



(*a*)



(*b*)

(*a*) 含连有四个不同基团碳原子的分子　(b) 1,1,2-三氯环丙烷

图1.20 不对称分子

1.21 球形对称性 Spherical Symmetry

球体的对称特性；球形对称的物体有无数全部对称元素。

实例：球具有球形对称性。*s* 原子轨道也有球形对称性。

1.22 圆柱对称性 Cylindrical Symmetry

圆柱体的对称特性。圆柱对称分子有一个通过对称中心的 C_∞ 轴和垂直于该轴的对称面。

实例：一切具有对称中心的线型分子都有圆柱对称性，例如O＝C＝O，HC≡CH。

1.23 锥形对称性 Conical Symmetry

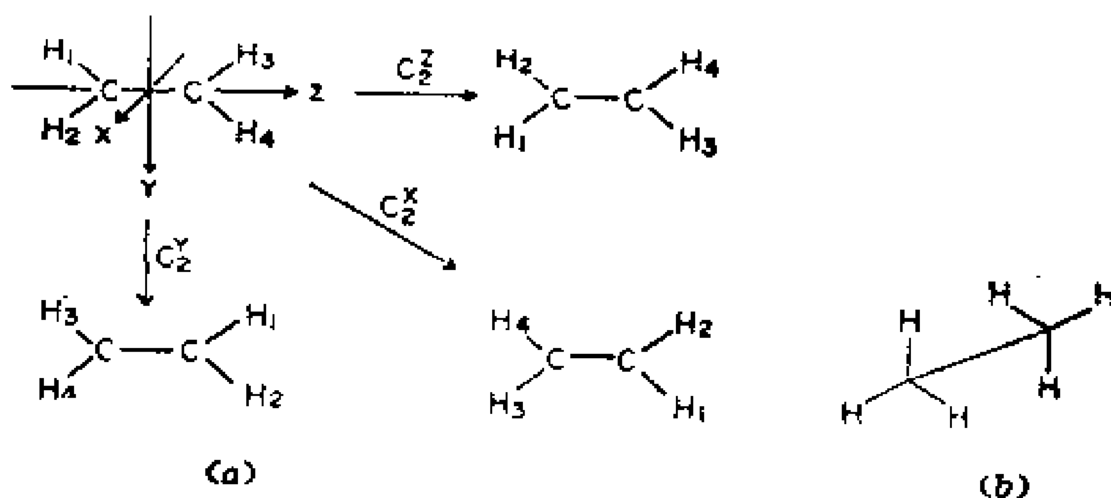
锥形体的对称特性。锥形对称分子有一个 C_∞ 轴，但无垂直于这个轴的对称面。

实例：没有对称中心的线型分子有圆锥形对称性。例如，HF和H—C≡N。

1.24 对称数，σ Symmetry Number

一个分子绕对称轴旋转所得到的无法区分的取向的数目。

实例：H_2O和NH_3的对称数分别是2和3，而乙烯是4。将乙烯绕C_2轴旋转180°得四种无法区分的取向(下图*a*)。对称数是每个点群的特征。能自由旋转的分子的对称数和不能自由旋转的同种分子的对称数不同。因此，下图*b*所示的刚性乙烷取向的对称数为6。可是由于自由旋转，甲基有三种互为局部对称的无法区分的位置，其中每种又有6个位置。因此共有3×6＝18种无法区分的取向，对称数为18。对称数在熵的某些计算上有其重要意义。



(*a*) 乙烯绕C_2轴旋转得到四种取向　(*b*) 乙烷

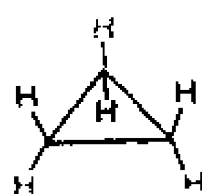
图1.24

1.25 对称等价氢 Symmetry Equivalent Hydrogens

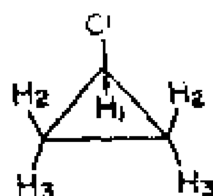
通过任何一种对称动作可以相互替换的氢原子。据此，将其分组便容易确定氢原子被取代后所得衍生物的数目。

实例：环丙烷(下图*a*)中顶部H可通过C_3轴与底部H交换。顶部H和底部H也可通过位于C原子平面内并等分C—C键的C_2轴相互交换。因此，这六个氢原子属于一个对称组，当然也只能有一种取代环丙烷。在一氯环丙烷分子(下图*b*)中有三组对称等价氢，所以应有三种二氯环丙烷。当一个饱和碳原子上连有多个甲基时，这些甲基由于局部对称性通常是对称等价的，这些甲基上的所有氢原子也都是对称等价的。在2,5-二甲基

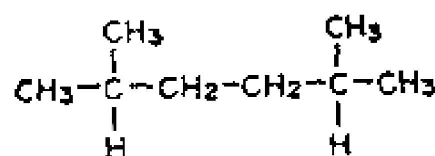
己烷（下图c)中，有三组对称等价氢（一组有十二个，一组有二个，另一组有四个）。因此，会有三种不同的2,5-二甲基己烷的一氯化物。各种对称等价氢详见第五章。



(a)



(b)



(c)

(a) 环丙烷，一组　(b) 一氯环丙烷，三组　(c) 2,5-二甲基己烷，三组

图1.25 对称等价氢组

中外人名对照表

Newman, M.S.　　纽曼

第二章　波动力学 量子力学 原子和分子轨道 化学键

Wave Mechanics, Quantum Mechanics, Atomic and Molecular Orbitals, Bonding

本 章 目 录

2.36 杂化指数
2.37 等性杂化原子轨道
2.38 不等性杂化原子轨道
2.39 孤对电子
2.40 非键原子轨道
2.41 分子轨道
2.42 成键分子轨道
2.43 反键分子轨道
2.44 非键分子轨道
2.45 原子轨道的线性组合，LCAO
2.46 轨道基组
2.47 σ 成键分子轨道，σ 键
2.48 σ 反键分子轨道
2.49 π 成键分子轨道
2.50 π 键
2.51 π 反键分子轨道
2.52 π 非键轨道
2.53 $p\pi$ 原子轨道
2.54 离域π 分子轨道
2.55 分子轨道能级图，MOED
2.56 电子构型
2.57 π 电子构型
2.58 电子基态
2.59 电子激发态
2.60 虚轨道
2.61 原子轨道系数
2.62 符号反转
2.63 归一化轨道
2.64 归一化
2.65 正交轨道
2.66 正交归一轨道
2.67 Hamiltonian 算符，H
2.68 Coulomb 积分
2.69 重叠积分
2.70 共振积分
2.71 Hückel分子轨道(HMO)方法
2.72 久期行列式
2.73 分子轨道能量
2.74 离域能
2.75 d轨道
2.76 d-π 键
2.77 反馈键
2.78 定域键
2.79 定域键的共价键理论
2.80 定域键的分子轨道理论
2.81 二中心-二电子(2c-2e)键
2.82 离域键
2.83 多中心键
2.84 三中心-二电子(3c-2e)键
2.85 敞开三中心-二电子键
2.86 封闭三中心-二电子键

2.01 Heisenberg测不准原理 Heisenberg Uncertainty Principle

(Werner Heisenberg, 1901—1976)

不可能同时准确测定一个电子的位置和动量。其数学表达式为：

$$\Delta P \cdot \Delta X \propto \frac{h}{2\pi} \tag{2.01a}$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \propto \frac{h}{2\pi} \tag{2.01b}$$

式中，ΔP是动量偏差，ΔX是位置偏差，ΔE是能量偏差，Δt是时间偏差，h是Planck（普朗克）常数。2.01a式告诉我们，如果一个电子（或原子）的位置确定，那么它的动量便不确定，并且只有电子的位置不确定，动量才能确定。2.01b式则说明一个电子的能量和用于某特定能量状态的时间具有同样关系。测不准原理排除了电子的轨道概念。因此，电子的位置最好用其在空间某一特定区域出现的几率表示。

2.02 波动力学 Wave Mechanics

对微观粒子（含电子）的波动性状的数学描述。根据实验观测电子的波性和粒性，应用波动力学对电子进行描述。波性引出了对电子性状的几率解释（见2.16）。

2.03 驻波 Standing Wave Stationary Wave

一种波动类型。例如，由拨动固定在两点间的线产生的波。这类波的振幅是沿波的传播方向的距离的函数，即振幅是$f(x)$。

实例：

图2.03。

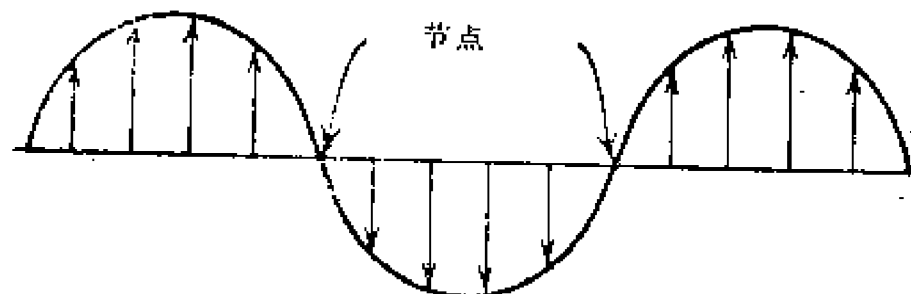


图2.03 驻波

2.04 节点 Nodal Points

改变波振动方向的位置。驻波节点处振幅为零(图2.03)。

2.05 波长，λ Wavelength

波的位相、振幅相同的两点间的最小距离。

实例：下图中标λ的距离。

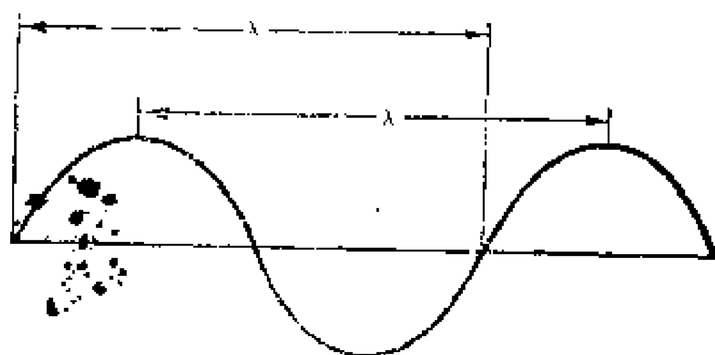


图2.05 波长

2.06 频率，ν Frequency

单位时间内通过某点的波数。通常时间单位为秒，因此波数的单位为秒$^{-1}$ (s^{-1})。

实例：频率与波长成反比。光波及电磁辐射的比例因数是光速c (3×10^{10}cm s^{-1})，因此 $\nu=c/\lambda$。

2.07 基波 Fundamental Wave

无节点的驻波（下图）。由此可产生一组频率为ν'的波，ν'为基波频率ν的整数倍：$\nu'=n\nu$。

实例：基波振幅向上，从固定两端连续增大至中点达最大值。端点振幅为零，中点为最大值。

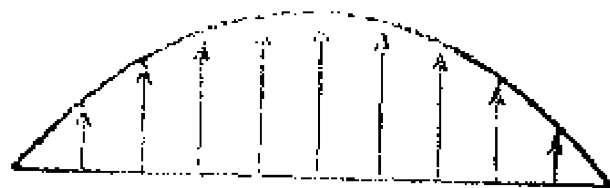


图2.07 基波

2.08 谐波 Harmonic

又称第一泛音（First Overtone）。有一个位于中点的节

点的驻波（$\nu'=n\nu$，$n=2$）。

实例：谐波节点处振幅为零，原来向上振动在节点处改为向下振动。两个相等波段合成一个单波。它们不能独立存在。两个最大值距端点等距离，但符号相反。

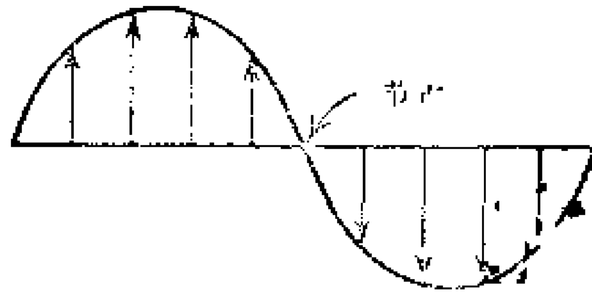


图2.08 谐波

2.09 电子的二象性 Duality of Electron Behavior

电子既呈粒性又呈波性。但不是一个简单实验能同时证实这一点。

2.10 De Broglie关系 De Broglie Relationship

(L.De Broglie, 1892—)

一个微观粒子（电子）的波长由德布罗意关系确定：

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{m\nu} \tag{2.10}$$

式中，h是Planck常数，m是质量，ν是粒子速度。这个关系把电子的动量p（粒性）和波长λ（波性）联系起来了。

2.11 波动方程 Wave Equation

描述波的振幅性状的数学方程。对一维驻波来说，是关于振幅的二阶微分方程：

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2}+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}f(x)=0 \tag{2.11}$$

式中，λ是波长，$f(x)$是振幅函数。

2.12 三维波动方程 Wave Equation in Three Dimensions

三维波动方程中的函数 $f(x,y,z)$ 与描述一维波振幅性状的$f(x)$类似。$f(x,y,z)$满足方程：

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}f=0 \qquad (2.12)$$

2.13 Laplacian 算符 laplacian Operator

(P.S.Laplace, 1749—1827)

$(\partial^2 f)/\partial x^2$ 中的 $\partial^2/\partial x$ 是算符，表示对 x 的二阶偏微分。$\partial^2/\partial y^2$和$\partial^2/\partial z^2$分别表示对y和z的二阶偏微分。三维笛卡儿坐标的二阶偏微分算符总和是Laplacian算符，用∇^2代表，读作∇平方。

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (2.13a)$$

波动方程（2.12）简化为：

$$\nabla^2 f+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}f=0 \qquad (2.13b)$$

2.14 轨道 Orbital

一个电子的波动方程是其坐标的函数，在笛卡儿坐标中表

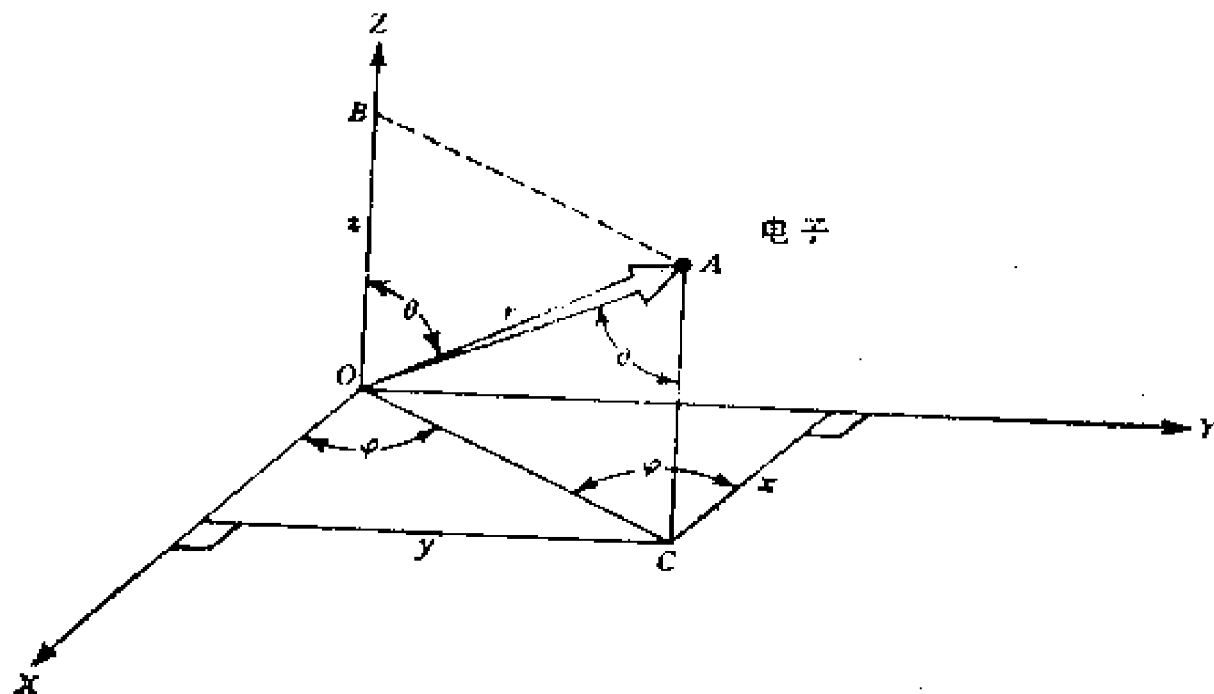


图2.14 笛卡儿坐标和球坐标系的关系 。r 在 z 轴上的投影 $z=OB$，角OBA是直角，$\cos\theta=z/r$，$z=r\cos\theta$。

$\cos\varphi=x/OC$ $OC=AB=r\sin\theta$ $x=r\sin\theta\cos\varphi$ $\sin\varphi=y/AB$

$y=AB\sin\varphi=r\sin\theta\sin\varphi$

笛卡儿坐标中的点（x，y，z）转换成球坐标系：

$$z=r\cos\theta$$
$$y=r\sin\theta\sin\varphi$$
$$x=r\sin\theta\cos\varphi$$

示为 $\psi(x, y, z)$，或者在球坐标中表示为 $\psi(\gamma, \theta, \varphi)$。两种坐标系的关系如上图。原子轨道常用$\phi$代表，多原子分子的分子轨道用$\psi$代表。

2.15 波函数 Wavefunction

可和轨道相互替换使用。

2.16 波函数的几率解释 Probability Interpretation of the Wavefunction

根据Bohr（玻尔）解释，波函数（或轨道）$\psi(r)$ 是代表电子位置几率分布的振幅。因此，一个电子在点 r 周围的体积元$d\tau$内出现的几率：是$\psi(r)^2d\tau$。几率密度与 $\psi(r)^2$成正比。虽然 ψ 有其数学意义（例如有负值），但 ψ^2却总是正值，并具有物理意义。

2.17 Schrödinger 方程 Schrödinger Equation

（E.Schrödinger，1887—1961）

薛定谔方程是一个微分方程，其解是所研究体系的波函数。这个方程和驻波方程形式相同，正因为如此，得名“波动力学”。

薛定谔方程和波动方程相似，可由De Broglie关系(2.10)代入方程2.13b，并用ϕ代替f得到：

$$\nabla^2\phi+\frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2}\phi=0 \qquad (2.17a)$$

加入电子总能量E，E是势能V和动能$(1/2mv^2)$之和，又得：

$$v^2 = \frac{2}{m}(E - V) \qquad (2.17b)$$

再将2.17b代入2.17a，得

$$\nabla^2\phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\phi = 0 \qquad (2.17c)$$

这就是薛定谔方程。

2.18 本征函数 Eigenfunction

一个德、英混合词，英语的意思是“特征函数”。波动方程的一个合理解。必须满足一定的条件，波动方程（2.11）才能有合理解。例如，振动固定在两端点的绳时，$f(x)$必须在端点为零，即所谓的边界条件。一般说来，对某个函数进行某些数学运算，得到同一个函数乘上某个常量时，这个函数就是本征函数，那个常量就是本征值。因此，波动方程(2.11) 可改写为：

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)f(x) = -\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)f(x) \qquad (2.18)$$

一般认为，波函数（轨道）是本征函数。

2.19 本征值 Eigenvalues

由方程2.11计算得到的λ值是本征值。如果本征函数是一个轨道，那么本征值就是这个轨道的能量。

2.20 氢原子的Schrödinger方程 The Schördinger Equation for the Hydrogen Atom

一个本征值方程，其解的球坐标是：

$$\phi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

本征函数ϕ也叫轨道，是三个变量的函数。在球坐标中，r是从某点到原点的距离，θ和φ是确定该点位置所需要的两个角度（图2.14）。与每个本征函数（轨道）相关的是本征值（轨道能量）。只有氢原子和任何一电子体系，其薛定谔方程才有精

确解。在多电子体系内，一般把波函数近似地看作是修正了的一电子函数（轨道）的产物。薛定谔方程的每一个解彼此用一组三个量子数（n，l和m）区分。这几个量子数是由边界条件产生的。

2.21 主量子数，n Principal Quantum Number

与轨道中电子能量有关的量子数。氢原子中电子的能量仅由这个量子数确定。主量子数用整数n表示，取值1，2，3…。n值与玻尔原子理论中的电子壳层编号相当。

2.22 角量子数，l Azimuthal Quantum Number

决定电子绕核运动产生的角动量的量子数，也叫角动量数，取值$l=0$，1，2…，（$n-1$）。这个值决定轨道的形状。

实例：角量子数$l=0$，1，2和3的轨道分别是s，p，d和f轨道。因此，主量子数$n=2$的电子，$l=0$，1，分别对应于2s轨道和2p轨道。轨道标记符号分别来源于原子光谱中描述谱线的用词*sharp line*、*principal line*、*diffuse line*和*fundamental line*的首写字母。

2.23 磁量子数，m Magnetic Quantum Number

决定角动量空间取向的量子数，用m（或m_l）表示，取值$+l\cdots-l$（见§2.22）。

实例：$n=2$，$l=1$（p轨道），$m=+1$，0，-1，与三个p轨道对应。

2.24 简并轨道 Degenerate Orbitals

能量相等的轨道，例如三个2p轨道。

2.25 电子自旋量子数，s Electron Spin Quantum Number

量度电子内禀角动量的量子数，记作s，取值$+1/2$和$-1/2$。

2.26 自旋-轨道偶合 Spin-Orbit Coupling

一个电子的轨道角动量（角量子数l）和自旋角动量（量子数s）间相互作用得到$s+l$，即自旋-轨道偶合。

2.27 s轨道 s Orbital

球形对称轨道，即φ仅是$R(r)$的函数。s轨道的$l=0$。

2.28 多电子原子的原子轨道 Atomic Orbitals for Many-Electron Atoms

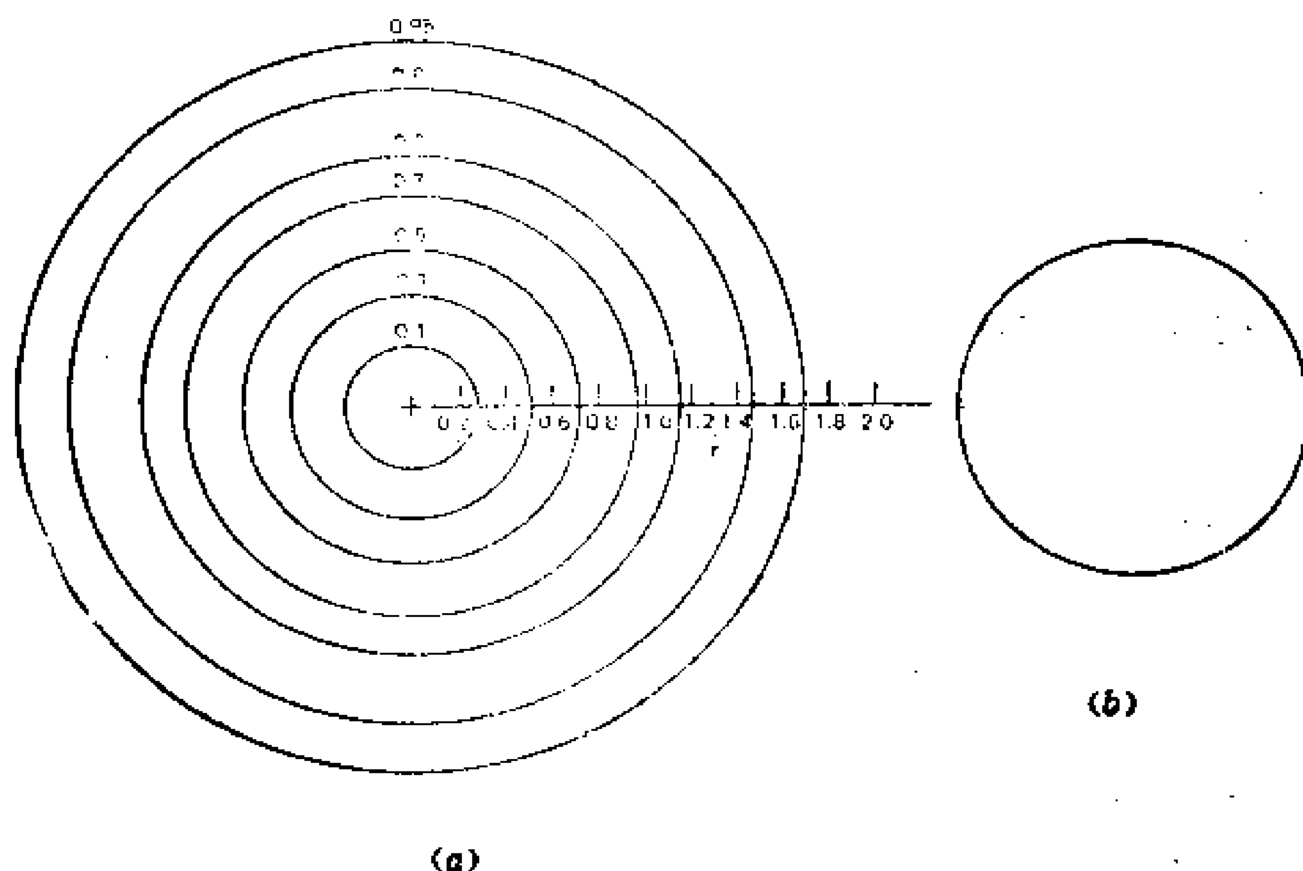
描述多电子原子中电子分布的修正了的类氢轨道。轨道名称s，p等来自相应的氢轨道。这种原子中存在多个电子，破坏了n值相同的轨道的简并性。因此，n值一定，轨道的能量按下述顺序增加：

$$s<p<d<f\cdots\cdots$$

2.29 1s轨道 1s Orbital

能量最低的原子轨道，特点是$n=1$，$l=m=0$。相当于基波，并且呈球形对称，无节点。绕核画圆圈，表示在这个圆圈所代表的球内电子出现的几率大。

实例：用数字表示氢原子中电子在离核不同距离处出现的



(a) 氢原子的几率等值线 (b) 1s轨道

图2.29

几率（上图 a）。用圆周代表位于球的切面（等分球的平面）上的几率等值线。若选定电子出现几率为0.95，那么在半径为1.7Å的球内的电子密度可能是球外的19倍。通常画一个圆圈代表 1s轨道，意思是以这个圆圈为横切面的球内电子出现的几率大。

2.30　2s轨道　2s Orbital

含一个节面的球形对称轨道。这个轨道上电子的主量子数$n=2$，无角动量，即$l=0$，$m=0$。

实例：下图用球切面表示2s轨道的几率密度。通常将 2s轨道也画成圆圈，这与1s轨道难以区分，实际上它们之间存在一个节面。几率同为0.95的2s轨道球要比1s轨道球大。

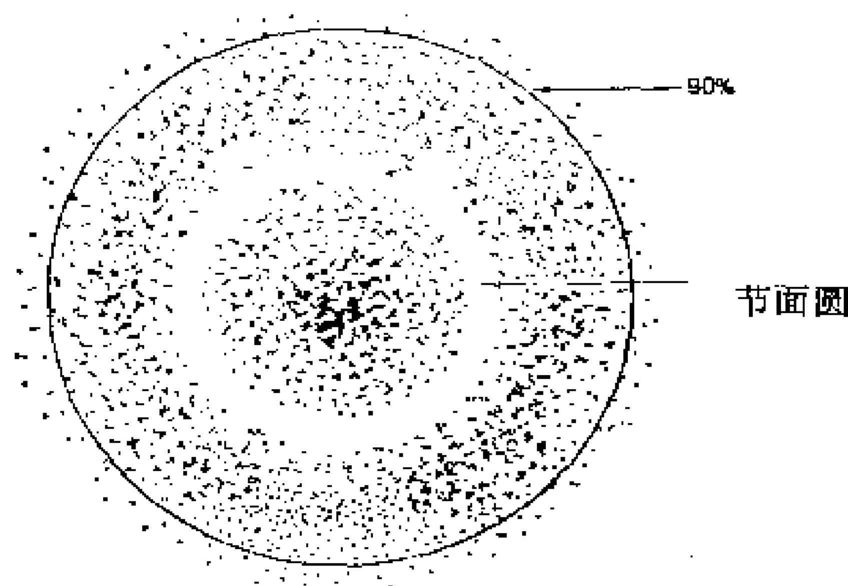


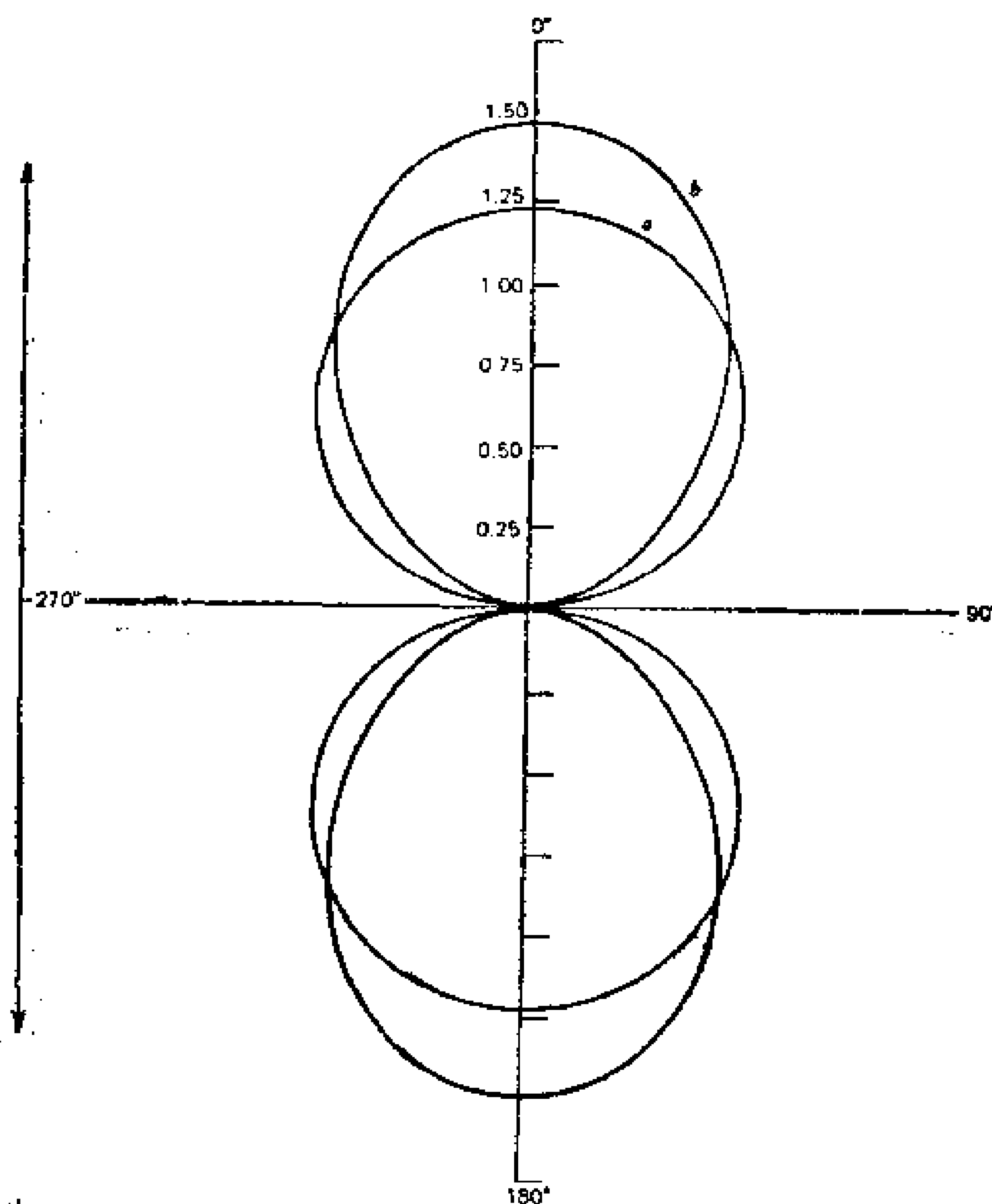
图2.30　2s轨道的几率密度

2.31　2p原子轨道　2p Atomic Orbitals

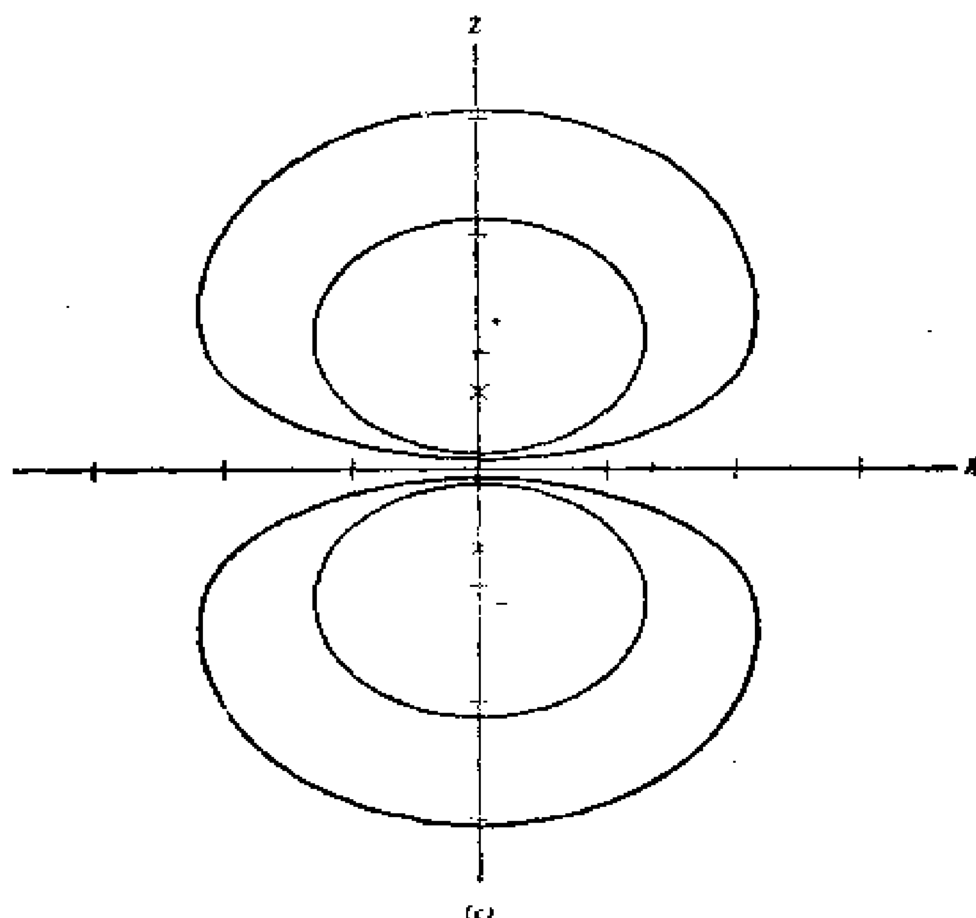
一组含一个节面的三个简并（能量相等）原子轨道。这些轨道上的电子主量子数$n=2$，角量子数 $l=1$，磁量子数$m=+1$，0，-1。

实例：描述 p 轨道时，通常强调它们的角度分布，即假定$R(r)$ 恒定。为了方便，画成横切面表示。p轨道的角度分布函

数是$\phi=\Theta(\theta)\phi(\varphi)$。$2p_z$轨道（$\varphi=0$，见图2.14）的横切面图形为一对在原点相切的圆（下图a）。波函数$\phi=\Theta(\theta)=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$（未证明）。因为$\cos\theta(90°<\theta<270°)$是负值，所以原点上边的圆为正，下边的圆为负。但是具有物理意义的是ϕ^2，而不是ϕ。p_z轨道的 $\phi^2=\Theta^2(\theta)=\frac{3}{2}\cos^2\theta$，形状为拉长了的哑铃



a：$\phi(\theta)=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$　　b：$\phi^2(\theta)=\frac{3}{2}\cos^2\theta$



(*a*) p_x轨道的角度分布 (*b*) p_x 轨道角度分布的平方

(c) p_x轨道径向分布的等密度线图

图2.31

状（上图*b*）。实际上，这个轨道的两瓣都是正号，图中所示的正负号只是为了强调具有节面的性质，它们仍然保留原来的物理意义。如果考虑 $R(r)$，即p轨道的径向分布，可得椭圆形的等值线（上图c），其中$\phi^2(p_x)$ 为位于*xz*平面的切面。

2.32 构造原理 Aufbau Principle

源于德文 ***Aufbau***，意即建造。多电子原子核外电子排布所遵循的基本原理，即电子先填充能量较低的轨道，填满后再填充能量较高的轨道；Pauli不相容原理和Hund规则。

2.33 Pauli 不相容原理 Pauli Exclusion Principle

(W.Pauli, 1900—1958)

一个轨道最多有两个电子占据，并且自旋配对，即若一个电子$s=+1/2$，另一个电子$s=-1/2$。

2.34 Hund规则 Hund's Rule

(G.F.Hund, 1896—)

单个电子填满全部等能轨道（简并轨道）后，其它电子再填入这组简并轨道中的任何一个轨道。

实例：构造原理的三条规则与周期表的结构有关。氮原子（原子序数7）的核外电子排布如下图，注意2*p*轨道的能量高于2*s*轨道。

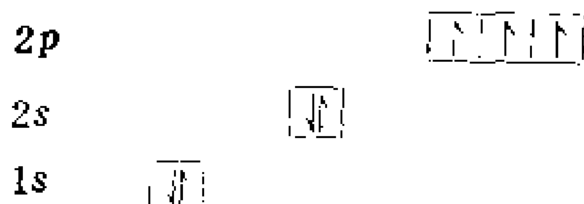


图 2.34 氮原子的电子构型

2.35 原子轨道杂化 Hybridization of Atomic Orbitals

假定两个或多个不同原子轨道在理论上混合得到数目相同的新轨道。每个新轨道具有原来轨道的某些性质。杂化要求参与混合的轨道能量相近。所形成的杂化轨道有方向性，并且更有利于同其它原子键合。

实例：碳原子的2*s*轨道和（*a*）一个*p*轨道杂化形成两个*sp*

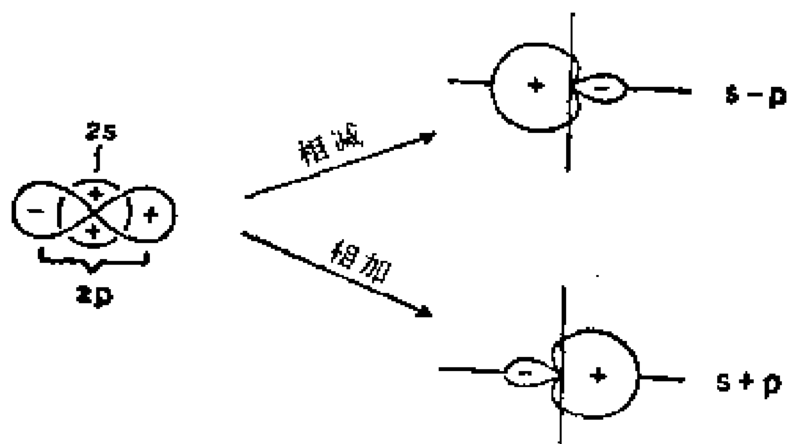


图2.35 两个*sp*杂化原子轨道

杂化轨道，（*b*）两个*p*轨道杂化形成三个sp^2杂化轨道；（*c*）三个*p*轨道杂化形成四个sp^3杂化轨道。C_{2s}和C_{2p_z}混合形成的C_{2sp}轨道如上图，两个杂化轨道的形式为$\phi_1=(s+p_z)$和$\phi_2=(s-p_z)$。

2.36 杂化指数 Hybridization Index

sp^x杂化轨道中*p*的右上标*x*，这种杂化轨道含有$\frac{x}{1+x}\times 100\%$的*p*性。

实例：sp^3轨道的杂化指数为3（75%*p*）。$sp^{0.894}$轨道的杂化指数为0.894（47.2%*p*）。

2.37 等性杂化原子轨道Equivalent Hybrid Atomic Orbitals

一组杂化轨道中，每一个杂化轨道所含不同原子轨道组分的比例完全相同。

实例：若2*s*轨道和$2p_z$轨道均等地分配在两个杂化轨道里，每个杂化轨道将含有等量的*s*性和*p*性，即每个杂化轨道都是$sp(s^{1.00}p^{1.00})$。若一个2*s*和两个2*p*轨道均等地分配在三个杂化轨道里，形成三个等性杂化轨道。一个2*s*轨道和三个2*p*轨道均等地混合得到四个杂化轨道$s^{1.00}p^{3.00}(sp^3)$，即每个sp^3杂化轨道含有等量的*s*性，$\frac{1}{1+3}\times 100\%=25\%$和等量的*p*性，$\frac{3}{1+3}\times 100\%=75\%$。

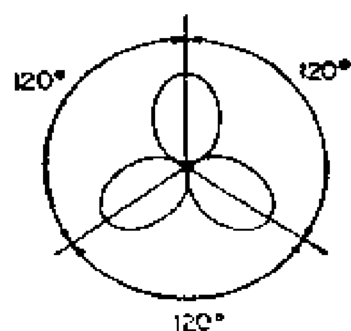


图2.37 三个sp^2杂化原子轨道（在同一平面内）

2.38 不等性杂化原子轨道 Nonequivalent Hybrid Atomic Orbitals

原子轨道组分非均等地分配在一组杂化轨道中，此时形成的为不等性杂化轨道。

实例：一个2s轨道和一个2p轨道形成两个杂化轨道时，可能一个杂化轨道里有较多的p性和较少的s性，而另一个杂化轨道里有较多的s性和较少的p性。例如，一个s轨道和一个p_z轨道杂化时，可能形成一个杂化轨道含52.8%p（$sp^{1.12}$）；另一个杂化轨道必含47.2%p，是$sp^{0.89}$杂化（$\frac{x}{1+x}=47.2$，$x=0.89$）。一氧化碳就有这种碳原子不等性杂化轨道，和氧键合的那个sp杂化轨道里p性多于氧上有一孤对电子占据的sp杂化轨道。碳原子和不同原子键合时，其sp杂化轨道总是不等性的。

2.39 孤对电子 Lone Pair Electrons

又称非键电子（Nonbonding Electrons）。原子价电子层中一对不参与键合的电子。在原子上用一对圆点表示。

实例：水分子中氧有两孤对电子。

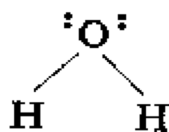


图2.39 水中氧的孤对电子

2.40 非键原子轨道 Nonbonding Atomic Orbital

被一孤对电子占据的原子轨道。

实例：水分子中氧原子上的两孤对电子分别占据着近似sp^3杂化的非键轨道。



图2.40 水分子中的sp^3孤对轨道

2.41 分子轨道 Molecular Orbitals

分子中包括两个或两个以上原子的轨道。

2.42 成键分子轨道 Bonding Molecular Orbitals

一种分子轨道，能量低于组成它的孤立原子轨道。这些轨道中的电子有助于它们所包含的原子之间的键合。

2.43 反键分子轨道 Antibonding Molecular Orbitals

一种分子轨道，能量高于组成它的孤立原子轨道。这些轨道中的电子能使它们所包含的原子之间键合去稳定化。

2.44 非键分子轨道 Nonbonding Molecular Orbitals

有电子占据并且对分子轨道所含原子间键合没有贡献的分子轨道。

2.45 原子轨道的线性组合，LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals

原子轨道相加和相减形成分子轨道的一种方法。分子轨道的数目必等于组成这个分子轨道的原子轨道的数目。

实例：两个氢原子的1s轨道ϕ_A和ϕ_B线性组合时，形成（$\phi_A+\phi_B$）和（$\phi_A-\phi_B$）。这两种组合如下图a。相加组合形成ψ_b是成键分子轨道，相减组合形成ψ_a是反键分子轨道。下图b表

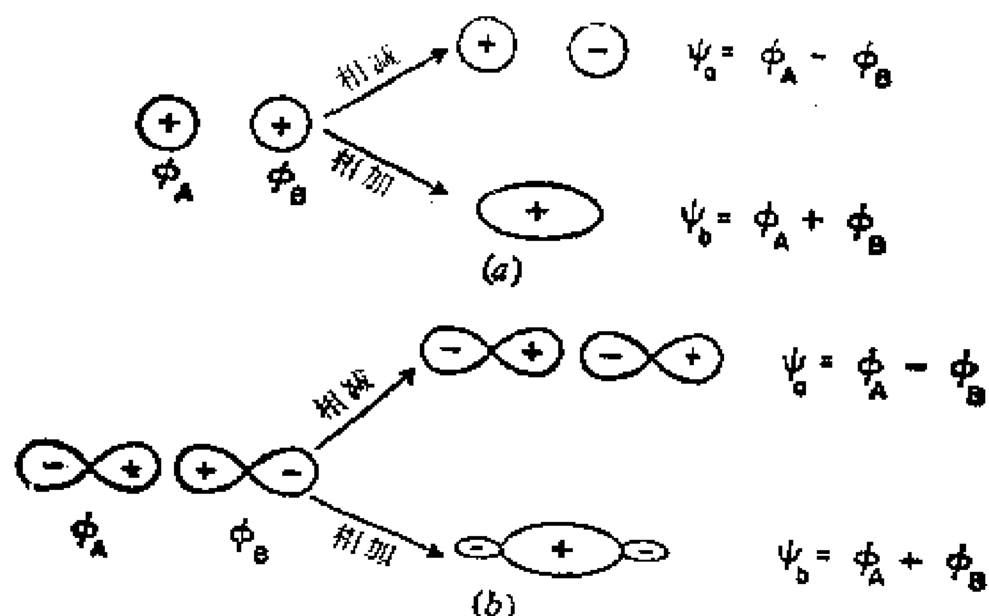


图2.45 （a）s轨道的线性组合（b）p轨道的头碰头线性组合

示p轨道的头碰头组合。

2.46 轨道基组 Basis Set of Orbitals

形成分子轨道的一组原子轨道或原子轨道组合。

实例：氢分子的分子轨道由氢原子的1s轨道形成，这些1s轨道就是一个基组。1,3-丁二烯形成四个π分子轨道，由四个碳原子中每个碳原子的p轨道构成了一个基组（见2.54）。

2.47 σ成键分子轨道 Sigma Bonding Molecular Orbital
σ键 Sigma Bond

σ成键分子轨道又称σ轨道。由相邻原子的原子轨道同相头碰头重叠形成的分子轨道。这种分子轨道绕核间轴呈圆柱形或圆锥形对称，能量低于相应的原子轨道。由原子轨道头碰头重叠形成的键是σ键。

实例：图2.45a中的ψ_b。图2.45b中的ψ_b轨道是由相邻原子的p轨道头碰头重叠形成的。

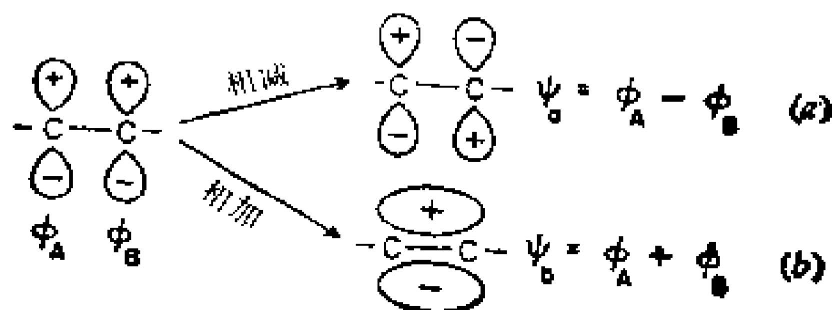
2.48 σ反键分子轨道 Sigma Antibonding Orbital

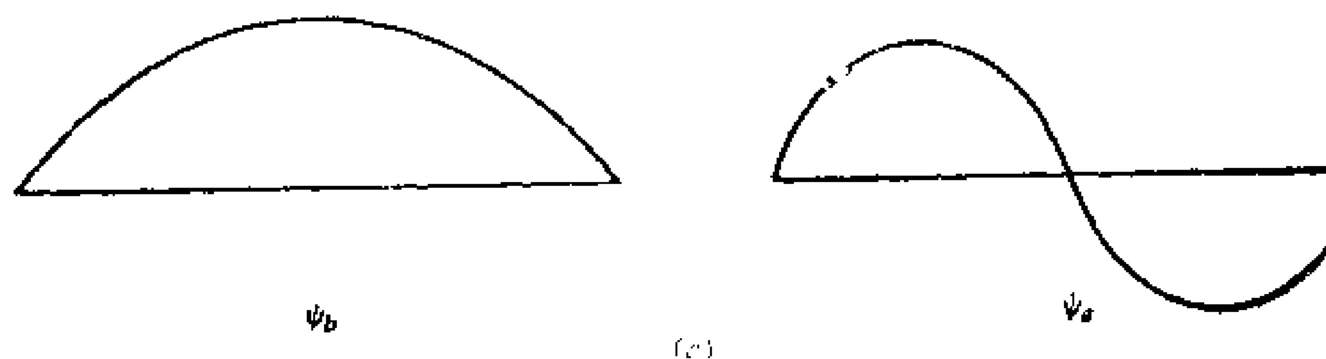
又称σ*轨道。由相邻原子的原子轨道异相头碰头重叠形成的分子轨道。这种轨道绕核间轴呈圆锥或圆柱形对称。有一个节面垂直于核间轴，能量高于相应的原子轨道。

实例：图2.45a和图2.45b中的ψ_a是σ反键分子轨道。常常在σ右上角标星，以区别于σ成键分子轨道，并称之为σ星轨道。

2.49 π成键分子轨道 Pi Bonding Molecular Orbital

又称π轨道。由相邻原子的彼此平行的p轨道（p轨道垂直于核间轴）同相重叠形成的分子轨道。这种轨道绕核间轴旋转





(*a*) 反键分子轨道 (*b*) 成键分子轨道
(c) ψ_a和ψ_b的波动性
图2.49 *p*轨道的线性组合形成π轨道

180°时呈反对称。

实例：乙烯的 *p*π 轨道进行线性组合时，形成两种组合方式。π 成键分子轨道 ψ_b（或π轨道）如上图 *b*，π 反键分子轨道如上图*a*，上图*c*则反映出了ψ_a和ψ_b的波动性。

2.50 π键 Pi Bond

又称π轨道。一种类型化学键，此时电子占据着由相邻原子上彼此平行的*p*轨道重叠形成的π轨道。

2.51 π反键分子轨道 Pi Antibonding Molecular Orbital

又称 π* 轨道。由相邻原子彼此平行的*p*轨道异相重叠形成

参与形成π键的p轨道。

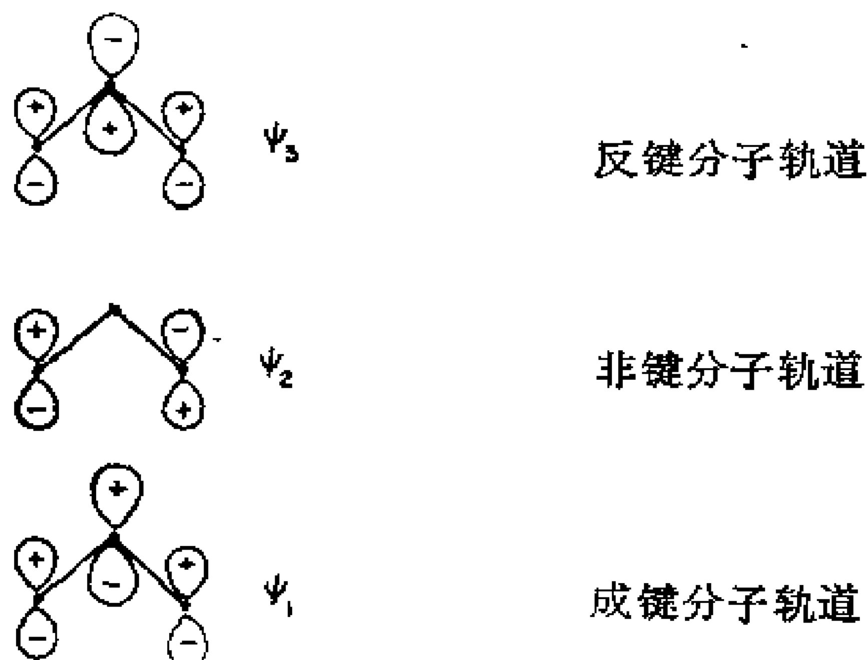
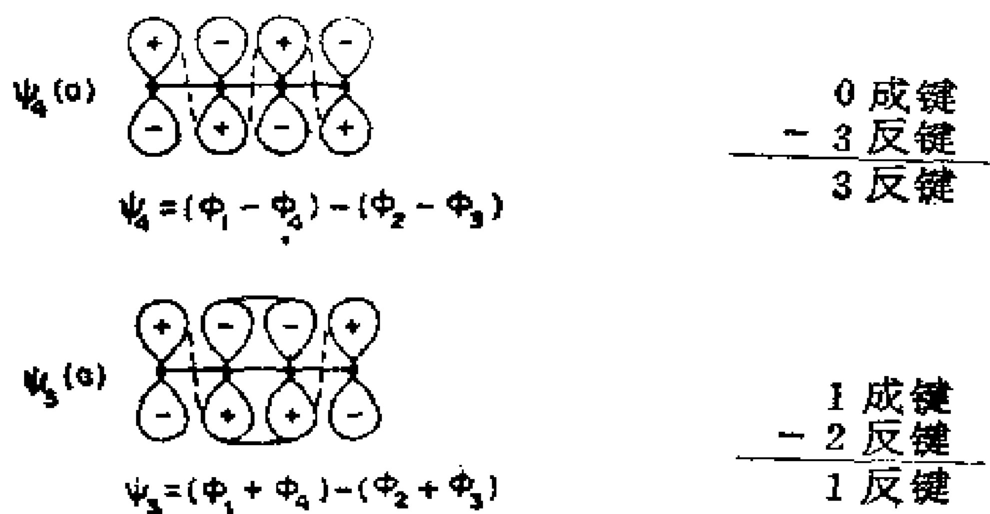


图 2.52 烯丙基体系的π分子轨道

2.54 离域π分子轨道 Delocalized π Molecular Orbital

由不同原子的三个或多个平行的 p 原子轨道组合形成的分子轨道。通常也叫 π分子轨道。这些轨道包括参与的全部原子。

实例：由n个平行的p原子轨道按LCAO方法形成n个π分子轨道，它们垂直于分子平面。n 为偶数时，π 成键分子轨道数等于π反键分子轨道数，如下图所示的1，3-丁二烯。



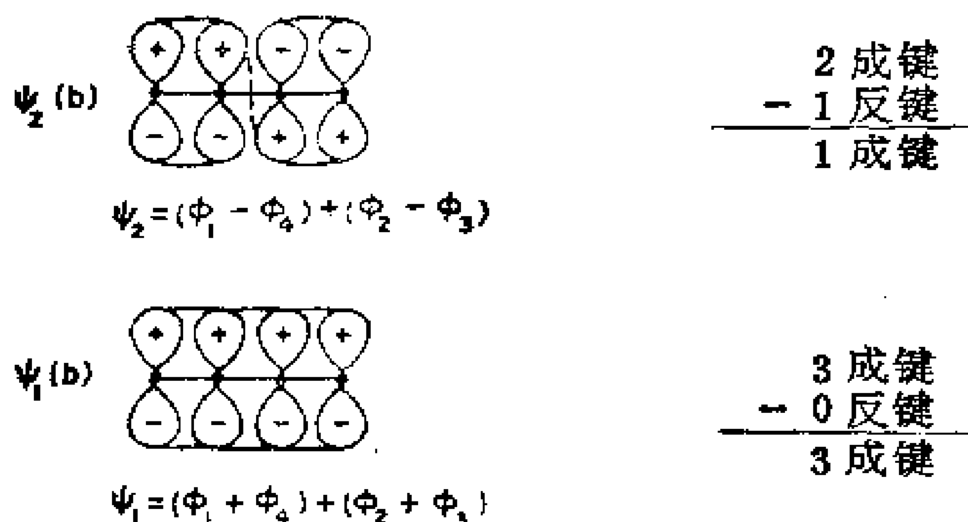
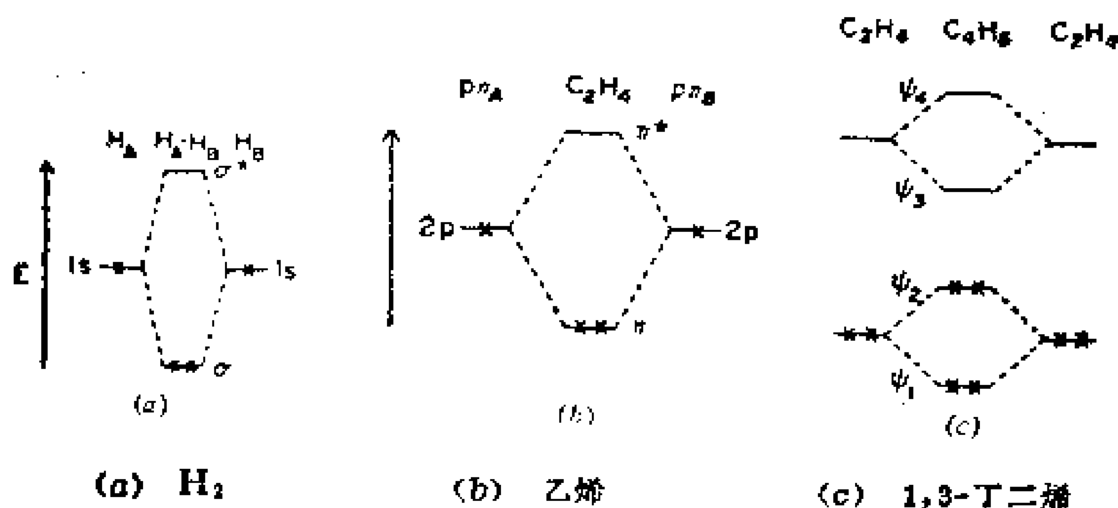


图2.54 1,3-丁二烯的π分子轨道

2.55 分子轨道能级图 MOED Molecular Orbital Energy Diagram

排列 LCAO方法中参与组合的原子轨道（基组）和形成的分子轨道的相对能量的简图。

实例：氢分子H_2和乙烯C_2H_4的$p\pi$组合的 MOED 分别如下图a和下图b。丁二烯C_4H_6的πMOED可设想为两个乙烯的π和π^*轨道的组合。形成的MOED如下图c。下图b、c中的轨道能量按同一标度作图。线上×号代表体系的电子，排在最低能量的轨道上。



(a) H_2　　(b) 乙烯　　(c) 1,3-丁二烯

图2.55 分子轨道能级图

2.56 电子构型 Electronic Configuration

电子占据的原子轨道（原子）或分子轨道（分子）的电子排布，每个轨道的电子数用右上标注出。也有人称之为电子组态。

实例：氮原子的电子构型：$1s^2$，$2s^2$，$2p^3$；H_2的电子构型$1\sigma^2$。非键原子轨道被占时，其中的电子数通常用n（非键的意思）的右上标表示。

表示分子的电子构型，写出占据分子轨道，并根据情况加右上标1或2。如果分子有对称中心，用右下标g或u表示其对称性或不对称性。H_2的电子构型应是$1\sigma_g^2$。

2.57 π电子构型 Pi Electron Configuration

电子占据的π分子轨道的电子排布，每个轨道中的电子数用右上标注出。

实例：在1,3-丁二烯的MOED中，π电子构型：$\psi_1^2\psi_2^2$。

2.58 电子基态 Electronic Ground State

势能最小的原子或分子的电子状态。这种状态的电子构型是电子处于最低能量的轨道。

实例：氮原子、氢分子的电子构型和乙烯C_2H_4、丁二烯C_4H_6的π电子构型分别如图2.34和2.55a、b、c，都是基态电子构型。

2.59 电子激发态 Electronic Excited State

能量高于基态的原子或分子的电子状态。

实例：羰基的MOED（下图）。下图仅表示出氧的2p孤对

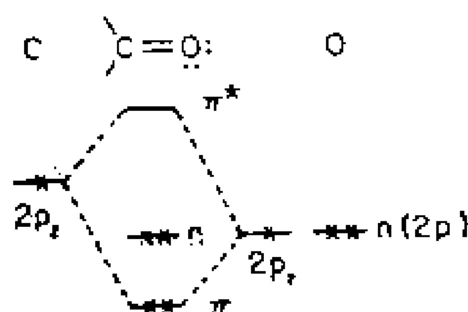


图2.59 羰基的分子轨道能级图

轨道和羰基的π轨道。基态电子构型为π^2n^2。若有一个电子从n轨道激发到π^*轨道，形成的激发态的电子构型应为$\pi^2n\pi^*$，这个分子被称为处于$n\pi^*$激发态。

2.60 虚轨道 Virtual Orbital

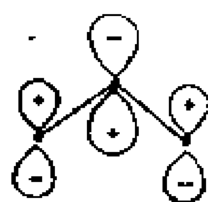
空的或未被占据的基态轨道。

实例：基态羰基中π^*轨道是一个虚轨道。

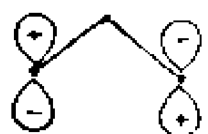
2.61 原子轨道系数 Coefficients of Atomic Orbitals

表示每个原子轨道参与分子轨道程度的数字C_{ij}($-1\leqslant C_{ij}\leqslant+1$)。

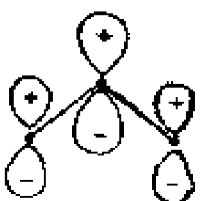
实例：图2.45a、b和2.49中，两个原子轨道组合形成分子轨道，两图中都有一个成键分子轨道和一个反键分子轨道。正确的波函数要求两个分子轨道的各组原子轨道系数是$\pm\frac{1}{\sqrt{2}}$。因此，$\psi_b^e=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$，$\psi_a=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$。烯丙基体系的三个分子轨道如下图。图中说明，$\phi_2$对$\psi_1$和$\psi_3$的贡献大于$\phi_1$和$\phi_3$，$\psi_2$中$\phi_2$的系数为



$$\psi_3=\frac{1}{2}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3$$



$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$



$$\psi_1=\frac{1}{2}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3$$

图2.61 烯丙基体系的π分子轨道（表示出了原子轨道系数的相对大小）

零。用于计算目的需要标记系数时，可用符号C_{ij}表示，其中j指第i个分子轨道中第j个原子轨道。这样，分子轨道ψ_3为

$C_{31}=C_{33}=\frac{1}{2}$，$C_{32}=-\frac{1}{\sqrt{2}}$。

2.62 符号反转 Sign Inversion

分子波函数中相邻原子轨道系数符号的改变，相当于节点。

实例：乙烯的反键π分子轨道（图 2.49）。原子轨道环状排列的符号反转次数与 Hückel、Möbius 体系有关（见 3.46和 3.66）。

2.63 归一化轨道 Normalized Orbital

轨道的平方在整个空间的积分等于1，即$\int\psi^2 d\tau=1$，这种轨道称为归一化轨道。换言之，就是分子轨道中所有原子轨道系数平方和等于1，即$\Sigma C_{ij}^2=1$。原子轨道φ总是假定为归一化的，即$\int\phi^2 d\tau=1$。

2.64 归一化 Normalization

将一个轨道乘以N倍完成归一化的方法，即$\int(N\psi)^2 d\tau=1$。

实例：图2.45a和2.49的轨道ψ_b和ψ_a都不是归一化了的。为使$\psi_a=(\phi_A-\phi_B)$归一化，则应$\int N^2(\phi_A-\phi_B)^2 d\tau=N^2\int(\phi_A^2-2\phi_A\phi_B+\phi_B^2)d\tau=N^2[\int\phi_A^2 d\tau-2\int\phi_A\phi_B d\tau+\int\phi_B^2 d\tau]=1$。上节指出，$\int\phi^2 d\tau=1$，积分$\int\phi_A\phi_B d\tau$为重叠积分，在大多数简单的近似处理中也假定为零。因此，上述方程简化为：

$$N^2[1-0+1]=1$$

所以，$N=\frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\psi_a=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A-\phi_B)=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$$

显然，由

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2+\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=1$$

可以看出，这个轨道是归一化了的。

2.65 正交轨道 Orthogonal Orbitals

任何两个分子轨道ψ_r和ψ_s之积在整个空间积分等于零，即$\int\psi_r\psi_s d\tau=0$，这两个轨道为正交。

实例：轨道

$$\psi_b=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$$

$$\psi_a=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$$

为正交，即

$$\int\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B\right)d\tau$$

$$=\frac{1}{2}\int\phi_A^2d\tau-\frac{1}{2}\int\phi_B^2d\tau=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$$

2.66 正交归一轨道 Orthonormal Orbitals

一组既正交又归一化的轨道。

2.67 Hamiltonian 算符，H Hamiltonian Operator

哈密顿算符。对一个体系的势能与动能总和进行运算的数学符号。薛定谔方程可写成：

$$H\psi=E\psi$$

式中，H是哈密顿算符，ψ是波函数，E是体系能量(本征值)。

2.68 Coulomb 积分 Coulomb Integral

库仑积分。在零级近似中，相当于原子i范围内轨道ϕ_i的一个电子能量的积分，即$\int\phi_iH\phi_i d\tau$，式中H是哈密顿算符。

这一积分通常记作α。

实例：假定库仑积分值α_i与其它任何原子j无关，α_i大致等于从该原子的原子轨道中除去一个电子所需要的能量（电离势）。碳原子的$2p$轨道的这个能量等于11.16eV。

2.69 重叠积分 Overlap Integral

衡量相邻原子i和j轨道重叠程度大小的一项积分，即$\int\phi_i\phi_j d\tau$。在Hückel π电子近似方法中，这项积分记作S_{ij}，取值为零。

实例：当i和j为相邻最近的具有$p\pi$轨道的原子时，如乙烯中的两个碳原子。其重叠积分的实际值约为0.25。即使如此，在零级近似计算中，略去S_{ij}对结果的影响也是不大的。

2.70 共振积分 Resonance Integral

决定两原子i和j体系内（含轨道ϕ_i和ϕ_j）一个电子能量的一项积分，即$\int\phi_i H\phi_j d\tau$。式中H是哈密顿能量算符，通常记作β_{ij}。

实例：i和j为不相邻原子时，β_{ij}可以略去，并设为零。共振积分与重叠积分的实际值约成正比。

2.71 Hückel分子轨道方法 HMO Hückel Molecular Orbital Method

（E.Hückel，1896—）

计算共轭体系π电子能量的一种方法。这种方法作了某些近似假定。例如，所有σ电子及其与π电子的作用可以略去；所有重叠积分（S）也可略去；所有库仑积分值（α）都相等；所有共振积分值（β）也都相等。

2.72 久期行列式 Secular Determinant

HMO理论中的一种数学行列式，其中所含元素由分子的库仑积分、共振积分和分子轨道能量构成。

实例：计算丁二烯C=C—C=C的休克尔分子轨道能量的久期行列式。其形式如下：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

如果每项都除以β，而后将 $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$ 代入，则久期行列式可简化为：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

展开得 $x^4-3x^2+1=0$，解此方程可得四个π分子轨道能量。也可用库仑积分（α）、共振积分（β）和每个分子轨道中原子轨道的实际系数C_{ij}来表达计算出的分子轨道能量E。

2.73 分子轨道能量 Molecular Orbital Energy

分子轨道的能量。在休克尔π电子理论中，通常用α和β表示。

实例：乙烯的成键π分子轨道ψ_b上$p\pi$电子的能量是$(\alpha+\beta)$，基态时有两个电子占据着ψ_b。因此，π分子轨道总能量是$2\alpha+2\beta$。

2.74 离域能 Delocalization Energy

假定原来局限在孤立双键上的电子由于离域化而产生的附加键能的计算值。在HMO理论中，这一能量用共振积分（β）表示，与价键理论（3.42）中的共振能相当。

实例：1,3-丁二烯的结构是 $CH_2=CH-CH=CH_2$。两个最低能量的分子轨道上π电子的能量是：$\psi_1=\alpha+1.618\beta$，$\psi_2=\alpha+0.618\beta$，由（4×4）久期行列式（2.72）计算得到。因为每个基态轨道都有两个电子占据，所以π电子的总能量为$4\alpha+4.472\beta$。两个孤立乙烯中两个ψ_b的四个π电子的总能量是

$4\alpha+4\beta$。最稳定的1，3-丁二烯和两个孤立乙烯的能量差是0.472β，此值即为离域能。

2.75　*d*轨道　*d* Orbitals

一组角量子数$l=2$，$m=\pm2$，±1，0的五个轨道。五个d轨道如下图，它们都是对称的。

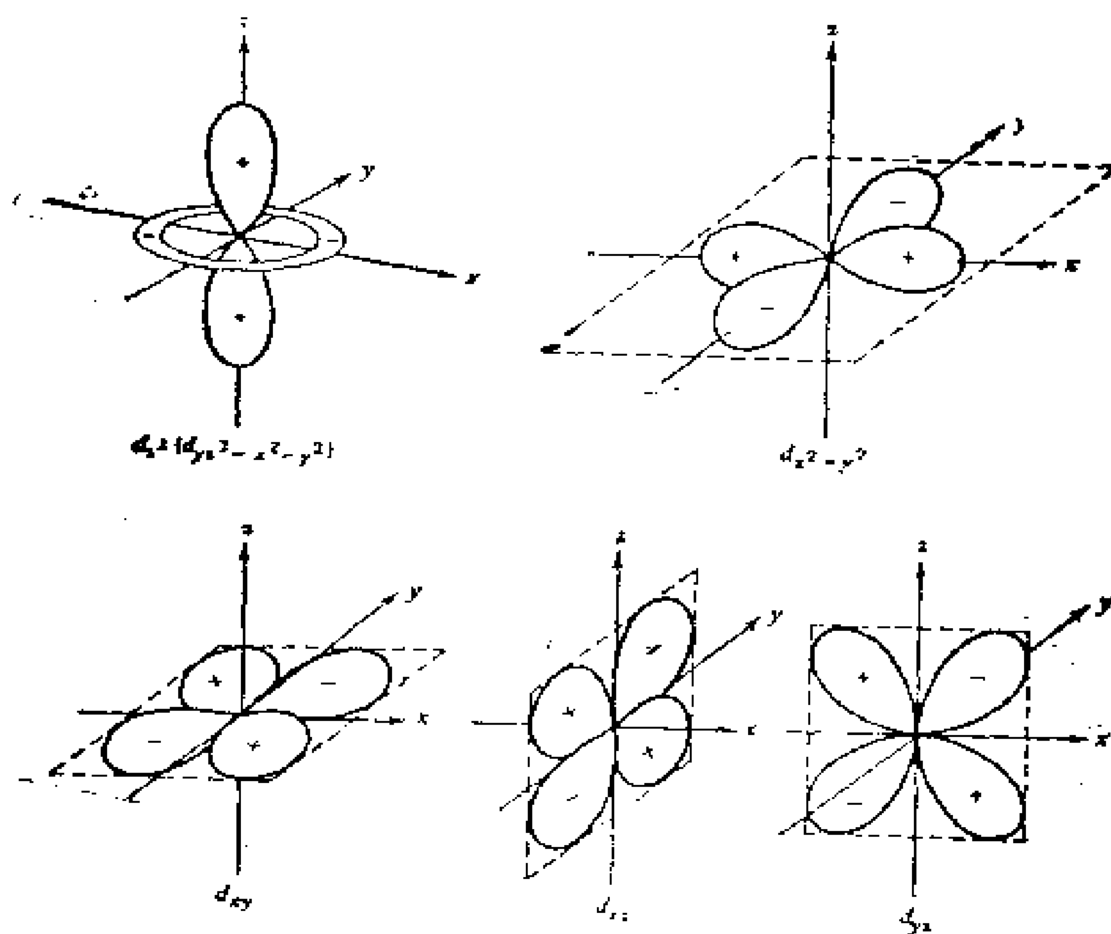


图2.75　五个d轨道

2.76　*d*-π键　*d*-π　Bonding

一种化学键，此时电子占据着由原子的d轨道和一个相邻原子的p轨道重叠生成的分子轨道。

实例：第三周期元素和第二周期元素间形成的一些键。例如，SO_2可用d-π键来解释。

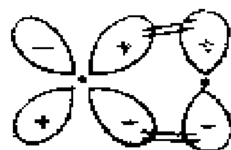


图2.76　d-π键

2.77 反馈键 Back-Bonding

由一方供给d轨道上的电子进入另一方π^*轨道形成的两原子（或中心）间的化学键。

实例：金属羰基化合物，碳的 sp 杂化轨道上的一对电子进入金属轨道形成一个σ键，而金属又反过来提供一对d电子进入一氧化碳的π^*空轨道。这种使反馈成为可能的重叠见下图。

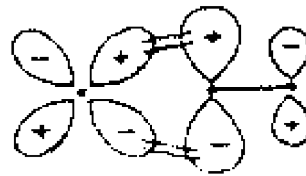


图2.77 d-π^*反馈键

2.78 定域键 Localized Bonds

只在相邻原子之间，由于两者间具有高电子密度而形成的化学键。可由共价键理论和分子轨道理论作出解释。

2.79 定域键的共价键理论 Valence Bond(VB) for Localized Bonds

一种化学键理论，认为相邻原子间的键是由各自原子轨道结合在一起形成的，其中每个原子轨道含一个自旋相反的电子。

实例：按照这个理论，氢分子轨道的波函数可以写成：$\psi=\phi_A(1)\phi_B(2)+\phi_B(1)\phi_A(2)$。式中 ϕ_A和ϕ_B分别是氢原子A和氢原子B的$1s$轨道，（1）和（2）指电子自旋相反。这个波函数表示一个电子只和一个原子有联系，第二个电子和另一个原子有联系，两个电子从未结合在一个原子上。相邻原子间的这种共价键用两个圆点表示，例如H:H。也可用短线代替两个圆点表示一对电子，例如H—H。

2.80 定域键的分子轨道理论 Molecular Orbital (MO) Theory for Localized Bonds

一种化学键理论，认为键合原子与逐一进入分子轨道（包括整个分子）的电子处在平衡距离。

实例：基态氢分子的两个电子排布在最低能量的分子轨道上，$\psi_b=(1/\sqrt{2})\phi_A+(1/\sqrt{2})\phi_B$。按分子轨道法，两个电子与两个氢原子核有同等联系。按价键法，两个电子却不同时与一个氢核有联系。虽然根据分子轨道法，电子自动离域，也可能使分子轨道变成定域轨道集合。两种理论都可采用，其结果是一致的。

2.81 二中心-二电子键（$2c-2e$） Two Center-Two Electron Bond

一种定域键，即含有两个电子的相邻原子间形成的键。分子中用短线表示的即属此种键。

2.82 离域键 Delocalized Bonding

三个或多个原子核通过绕这些原子核的电子而结合起来的一种键。

2.83 多中心键 Multicenter Bonding

广义地讲，与离域键同义，一般仅限于键是稳定的。由一系列原子链结在一起，但所用价电子数少于孤立定域键的价电子数。

2.84 三中心-二电子键（$2c$-$2e$） Three Center-Two Electron Bonding

三个原子用两个电子键合的多中心键。

2.85 敞开三中心-二电子键 Open Three Center-Two Electron Bonding

两个外侧原子（或基团）用指向中间原子（或基团）的轨道形成的三中心-二电子键。两个外侧原子彼此不直接键合。

实例：硼氢化物（如B_4H_8）中的B—H—B键（下图a）。$3c$-$2e$键仅有两个电子（不是四个）将三个原子键合。明显缺少电子，因为在B_2H_6中有$2(3)+6(1)=12$个价电子，按常规H—B键合8个价电子，每个三中心B—H—B键则剩下两个电子。这种类型键所用原子轨道如下图b。用LCAO法处理可得：

$$\psi_1=\frac{1}{2}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3 \quad \text{(强成键)}$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \quad \text{(非键)}$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3 \quad \text{(反键)}$$

两个可用电子占据ψ_1。

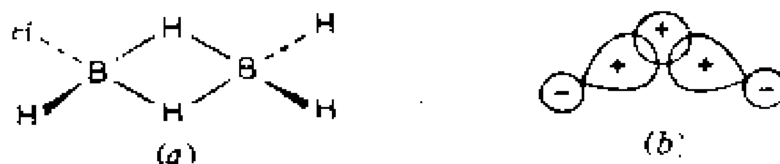


图2.85 (a) B_2H_6 的结构 (b) 敞开三中心键的原子轨道

2.86 封闭三中心-二电子键 Closed Three Center-Two Electron Bonding

三个原子（或基团）用相互指向的轨道形成的三中心-二电子键，三个原子彼此互相直接键合。

实例：这种硼键如下图 a。用这种键形成分子轨道的原子轨道如下图b。两个电子占据分子轨道 $\psi_1=\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_2+\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_3$。在某些复杂的硼氢化物中，敞开或封闭的3c—2e键均可存在。

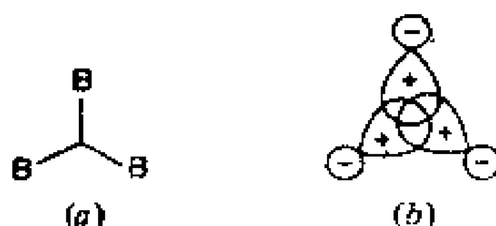


图2.86 (a) 封闭三中心键的原子排列 (b) 封闭三中心键的原子轨道

中外人名对照表

De Broglie, L. 德布罗意

Heisenberg, W. 海森堡

Hund, G.W. 洪特

Hückel, E. 休克尔

Laplace, P.S. 拉普拉斯

Pauli, W. 泡利

Schrödinger, E. 薛定谔

第三章 烃 类

Hydrocarbons

本章目录

3.46 Hückel 规则

3.47 芳香烃

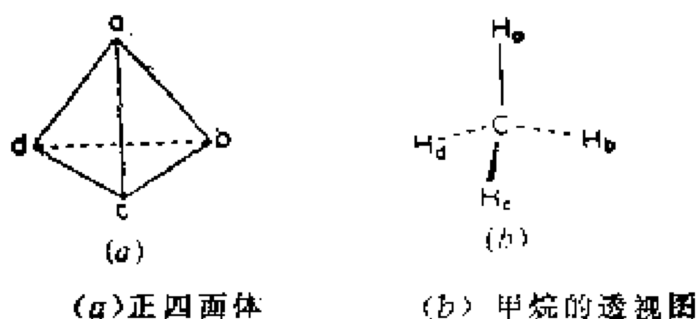
3.48 芳基

3.61 交替烃

3.62 偶交替烃

3.63 奇交替烃

每个面都是正三角形并具三重对称的特征。因为甲烷有四个面，所以有四个C_3轴。每个C_3轴与一个C—H键重合并且穿过相对面的中心。例如，C_3轴之一与C—H_d键重合，并穿过acb面的中心。另一个C_3轴与C—H_a键重合并穿过bcd面的中心（下图a）。从甲烷的透视式结构（下图b）也可以看到这些对称轴。



(a)正四面体　　(b) 甲烷的透视图

图 3.03

3.04　脂肪烃　Aliphatic Hydrocarbons

与烷烃同义。

3.05　石蜡烃　Paraffins

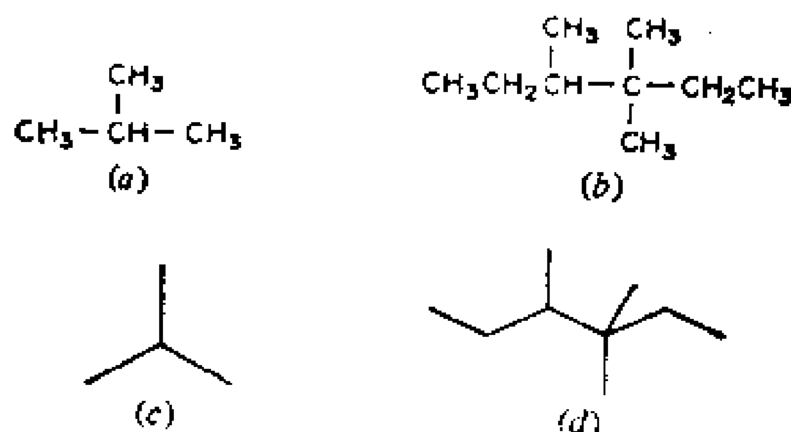
与烷烃同义，但有时仅指在室温下为固态的烷烃。

3.06　直链烷烃　Straight Chain Alkanes

3.07 支链烷烃 Branched Chain Alkanes

一种无环饱和烃。其分子中至少有一个与三个或四个碳原子相连的碳原子。

实例：



(a) 2-甲基丙烷 (b) 3,3,4-三甲基己烷
(c) 2-甲基丙烷的点线式 (d) 3,3，4-三甲基己烷的点线式

图3.07 支链烷烃的碳架图

3.08 伯、仲、叔、季碳原子 Primary, Secondary, Tertiary and Quaternary Carbon Atomes

与一个、二个、三个及四个碳原子键合的碳原子分别称之为伯（一级、1°），仲（二级、2°），叔（三级、3°），季（四级、4°）碳原子。

实例：丙烷分子 $CH_3CH_2CH_3$（见图 3.06*a*）中有两个伯碳原子和一个仲碳原子。3,3,4-三甲基已烷分子中（图3.07*b*）有五个伯碳原子，两个仲碳原子，一个叔碳原子和一个季碳原子。新戊烷分子（2，2-二甲基丙烷，下图）中有四个伯碳原子和一个季碳原子，该分子中的12个氢原子是完全等同的。

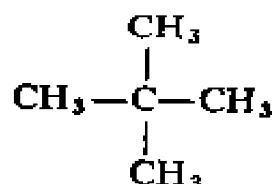


图3.08 新戊烷

3.09 伯、仲和叔氢原子 Primary, Secondary and Tertiary Hydrogen Atoms

与伯、仲和叔碳原子键合的氢原子分别称为伯氢原子、仲氢原子和叔氢原子。

实例：2-甲基丁烷（异戊烷）有九个伯氢原子，两个仲氢原子和一个叔氢原子。

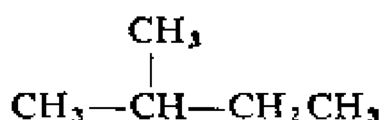


图3.09 2-甲基丁烷

3.10 IUPAC 系统命名法：The IUPAC System of Nomenclature

“国际纯粹与应用化学联合会”（International Union of Pure and Applied Chemistry简写为IUPAC）审定的命名法。中国化学会依据IUPAC的命名原则于1979年公布了“有机化学命名法”并制定出适合我国国情的“有机化学命名原则”(1980)。随着科学的进展，IUPAC的命名原则也在不断地改进。

3.11 同系物 Homologs

分子式相差一个或若干个—CH_2—的同类化合物，互称为同系物。

实例：丙烷$CH_3CH_2CH_3$与丁烷$CH_3CH_2CH_2CH_3$；甲醇CH_3OH与乙醇CH_3CH_2OH分别为烷烃和脂肪醇的同系物。

3.12 同系列：Homologous Series

互为同系物的一系列化合物叫同系列。

3.13 烷基：Alkyl Groups

在无环饱和烃分子中，去掉一个氢原子后剩下的原子团称烷基。因此某无环饱和烃中有多少种不同的氢原子就相应会有多少种不同的烷基。从环烷烃中可派生出环烷基。

实例：甲烷和乙烷各自均有完全相同的氢原子。这两种化合物各自只能衍生出一种烷基，分别称为甲基（CH_3—）和乙基（C_2H_5—）。丙烷有两组不同的氢原子，因此可得到两种不同的烷基，即$CH_3CH_2CH_2$—正丙基和CH_3CHCH_3异丙基。

五个碳原子的直链饱和烃戊烷有三种可能的烷基。

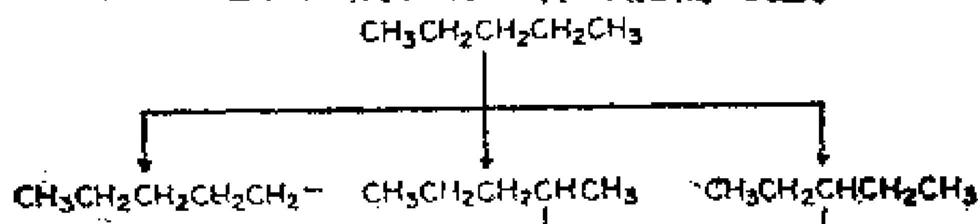


图3.13 从戊烷中衍生出来的烷基

3.14 正烷基 Normal Alkyl Groups

从直链烷烃末端的甲基中去掉一个氢原子后生成的烷基叫正烷基。简写成正-或n-烷基。

实例：$CH_3CH_2CH_2-$ 是正-丙基（n-丙基）。

3.15 异烷烃 Isoalkanes

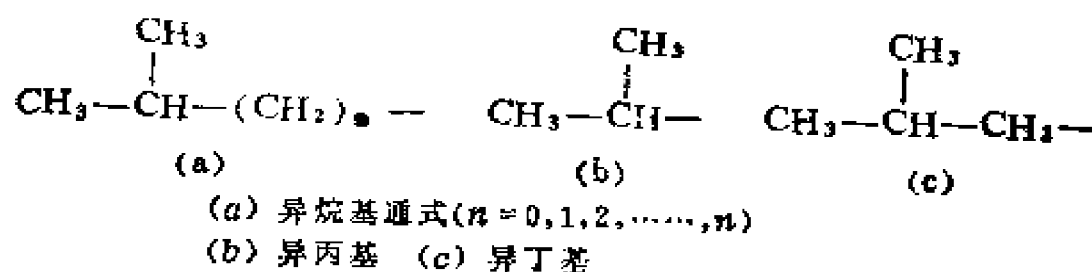
在链中倒数第二个碳原子上连有一个甲基侧链的支链烷烃。

实例：异戊烷（图3.09）。

3.16 异烷基 Isoalkyl Group

由异烷烃支链另一端的甲基上去掉一个氢原子后衍生出来的基称异烷基。简写成异一或i一。

实例：



（a）异烷基通式($n=0,1,2,\cdots\cdots,n$)
（b）异丙基 （c）异丁基

图3.16 异烷基

3.17 亚甲基 Methylene Group

由一个碳原子及与之相连的两个氢原子所组成的三原子基团，即 $-CH_2-$ 或 $CH_2=$。顾名思义，可以认为亚甲基是从CH_3-中去掉一个氢原子后得到的缺少两个氢的基团，因此其英文词尾为—*ene*。

实例：CH_2Cl_2常称为二氯甲烷，但也可叫作亚甲基二氯。另一例如下图。



图3.17 亚甲基环己烷

3.18 次甲基 Methine Group

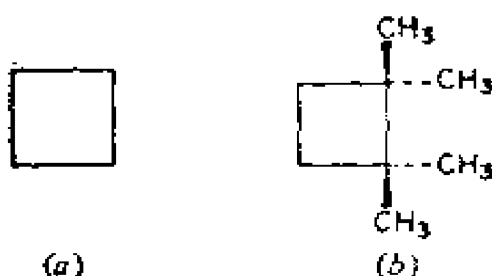
由一个碳原子及与之相连的一个氢原子所组成的双原子基团，即$\equiv$CH。

实例：异戊烷（图3.09）中有一个次甲基。

3.19 环烷烃 C_nH_{2n} Cycloalkanes

有一个环的饱和烃。

实例：



(a) 环丁烷 (b) 1,1,2,2-四甲基环丁烷

图3.19 环烷烃

3.20 脂环烃 Alicyclic Hydrocarbons

性质与脂肪烃相近的一类环状化合物。脂环烃分为饱和脂环烃（环烷烃）和不饱和脂环烃（环烯烃等）。

3.21 成油气（俗名，现已不用）Olefins

与烯烃同义。

3.22 烯烃 Alkenes

具有碳碳双键的烃类。

实例：2，3-二甲基-2-丁烯，通常称为四甲基乙烯。有时也把C=C看成为一个二元环。

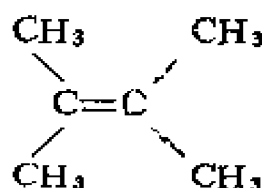


图3.22 2,3-二甲基-2-丁烯

3.23 乙烯基 $CH_2=CH-$ Vinyl Group

从乙烯中去掉一个氢后余下的基团。

实例：

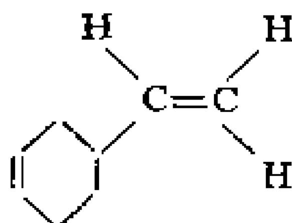


图3.23 4-乙烯基环已烯

3.24 环烯烃 Cycloalkenes

环内含双键的环烃。

实例：

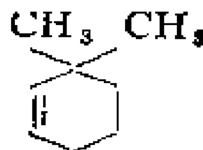


图3.24 3,3-二甲基环已烯

3.25 桥（脂）环烃 Bridged Cycloalkane Hydrocarbons

两环（或多环）共有一对（或多对）碳原子的环烃。（注：芳香烃除外）

实例：

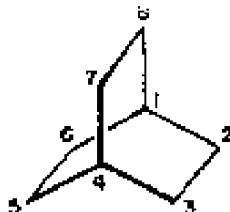


图3.25 二环[2.2.2]辛烷

3.26 桥头碳原子 Bridge head Carbon Atoms

两个或多个环共用的碳原子。

实例：图3.25 中 1、4 位碳原子是桥头碳原子。命名这样

的化合物时，将一个桥头碳原子编为1号。

3.27 桥 Bridges

连接两个桥头碳原子的键、原子或原子链。

实例：二环〔2.2.2〕辛烷（图3.25）有三座桥。每座桥均为两个碳原子组成。在反式-二环〔4.4.0〕癸烷（也称为反式十氢化萘或萘烷）中（下图）也有三座桥，但其中有一座桥只是一个单键。

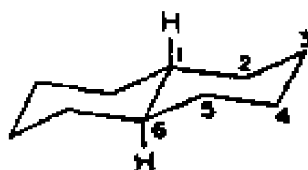


图 3.27 反式-二环[4.4.0]癸烷

3.28 （桥）角上基团 Angular Groups

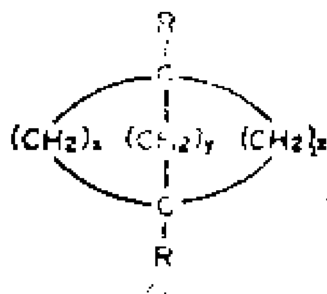
与桥头碳原子相连的原子或基团。

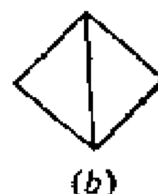
实例：在图3.27中，1、6位上的氢原子就是角基氢原子。这种命名法常常用于许多天然化合物中的角甲基。

3.29 二环化合物 Bicyclic Compounds

有一对桥头碳原子的化合物。这些化合物一般的结构如下图（*a*）。

实例：二环〔1.1.0〕丁烷。词头“二环”是命名桥（脂）环烃的 von Baeyer 系统的一部分。在这个系统中，环的数目等于把桥环结构转变成一个同数碳原子的无环烃所需要断开键的最小数目。对于二环〔1.1.0〕丁烷来说，需要切断两个键才能成为无环烃，所以词头是“二环”。饱和二环烃的实验式为C_nH_{2n-2}。





(*b*)

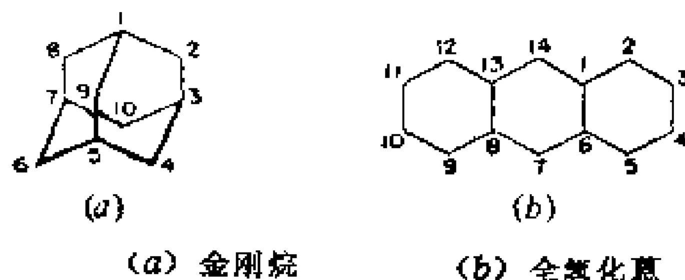
（a）二环化合物的一般结构；（b）二环〔1,1,0〕丁烷。

图 3.29

3.30 三环化合物 Tricyclic Compounds

有两种三环化合物。一种有四个桥头碳原子，其中每一个为两个环所共有，另一种是每对桥头碳原子为三环所共有。

实例：**金刚烷（Adamantane）**。下图（*a*）是一个四面体分子，其系统名称为三环[3.3.$1^{1,5}$.$1^{3,7}$]癸烷。四个桥头碳原子为1,3,5,7位。导出这个系统名称的过程是，首先假设去掉第10位碳原子，于是得到二环〔3.3.1〕体系，其中仅有1，5位是桥头碳原子，然后在3，7位间加入第10位碳就形成了第三个环，它只含有单个碳原子的桥，结果自然是上述的系统名称了。一个饱和化合物具有三环结构可从实验式 $C_{10}H_{16}$推出。断开金刚烷的1，9位，4，5位及7，8位间的各键就得到一个无环化合物，所以金刚烷是三环化合物。下图*b*的化合物也是一个三环化合物——三环〔8.4.$0^{1,6}$.$0^{8,13}$〕十四碳烷。但如果这样的化合物有芳香性的对应物时，含有这样骨架的一切化合物都可作为芳香母体化合物的衍生物来命名。如图3.30*b*可称为全氢化蒽（十四氢化蒽或蒽烷）。



（*a*）金刚烷　（*b*）全氢化蒽

图 3.30

3.31 螺环化合物 Spiro-Compounds

含有两个环共用一个碳原子结构的化合物。

实例：下图的化合物是螺〔3.3〕庚烷。以共用的 sp^3 碳原子连接的两个小环彼此垂直。

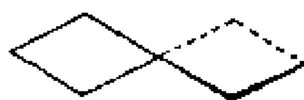


图3.31 螺[3.3]庚烷

3.32 共轭二烯和共轭多烯 Conjugated Dienes and Polyenes

分子结构中具有两个碳碳双键被一个单键隔开的烃类称共轭二烯。分子结构中具有碳碳双键和碳碳单键交替的化合物称为共轭多烯。共轭作用要求所有参与的p轨道互相重叠。

实例：下图（*a*）是最简单的共轭二烯烃。（*b*）是共轭三烯。不过这种共轭多烯的定义不包括六元环三烯（下图*c*）及其相关的化合物。因为它们有直链共轭三烯所不具有的特殊性质，所以归于另一类称作芳香烃的化合物中（见3.47）。

$CH_2=CH-CH=CH_2$

(*a*) (*b*) (*c*)

(*a*) 1,3-丁二烯；(*b*) 反式（或E）-1,3,5-己三烯；
(*c*) 1,3,5-环己三烯（苯）。

图3.32

3.33 环外双键和环内双键 Exocyclic and Endocyclic Double Bonds

与环相连的、也就是环外的双键称为环外双键。反之，双键是环的一部分时，则称为环内双键。

实例：亚甲基环己烷（图3.17）有一个环外双键。另一实例如下图。

A B

图3.33 *A*环的两个环外双键和*B*环的两个环内双键

3.34 聚集烯烃 Cumulenes

有两个或多个连续双键的烃类。

实例：下图，1,2,3-丁三烯分子链中间的碳原子可以看作是螺原子，因此可被当成有三个二元环的化合物。这些环互成直角相连。



图3.34 1,2,3-丁三烯

3.35 炔烃 Alkynes

含有碳碳叁键的烃类。

实例：



图3.35 5-甲基-2-己炔

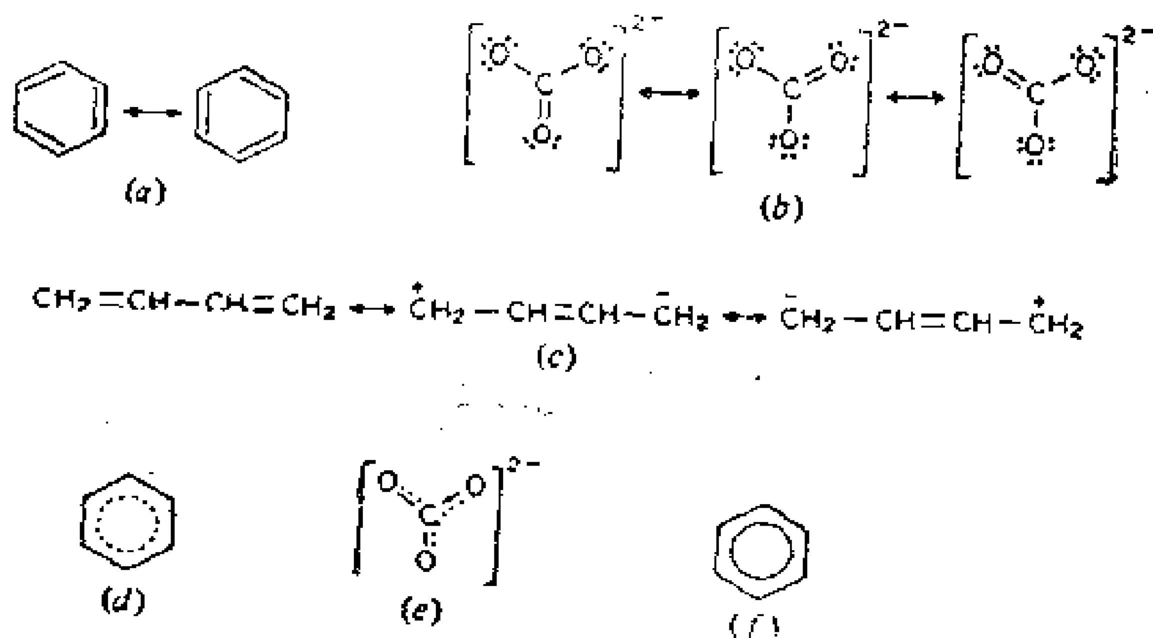
3.36 共振结构 Resonance Structures

某化合物的两种或多种结构式，它们的几何形状相同，电子对数目也相等，但电子排布方式不同。这些结构之间的相关性可用一个双向箭头表示。用双向箭头是强调它们不是真实结构，不能独立存在，也不是处于平衡中的不同物质。

实例：苯是一个用于说明共振结构的经典例子。下图中苯的两种共振结构是完全等同的。CO_3^{2-} 的三种结构同样也是等同的，即无法区别。显然共振结构的重要性在于解释苯中每个C—C 键是介于单键和双键间的一种中间类型化学键，正如CO_3^{2-}中的每个C—O 键一样。某化合物的几种共振结构未必完全等同，如丁二烯的三种共振结构，第一个共振结构的能量低于另二个。后两个共振结构有相同的电荷分散程度。我们可以说第一种结构对基态分子的贡献比另两个带正式电荷的都要大些。虽然实验结果表明在第二和第三个碳原子间有一些双键特征，从而指出带正式电荷的结构也是有贡献的；但是不带正式电荷的结构还是丁二烯的唯一的最好表达方式。

在书写出表示$p\pi$电子位置的一个最优结构式时，对于某些可以用两种或多种等同结构式表示的化合物、离子或游离基，我们遇到的困难常按下法解决，即用虚线将电子离域范围内的原子连接起来。表示苯和CO_3^{2-}中π电子分布的单一结构见下图

(*d*) 和 (*e*)。对六元环状的离域π电子可用一环内的实线圈来表示，如苯用下图（*f*）表示。在初期，环内的圆圈仅仅指六π电子体系，但现在已扩大到代表有$4n+2$个π电子的任何单环芳香体系以及多环芳香化合物环内的π电子。



(*a*) 苯；(*b*) $(CO_3)^{2-}$；(*c*) 丁二烯；(*d*) 虚线表示的苯；
(*e*) 虚线表示的 $(CO_3)^{2-}$；(*f*) 用苯的环内圆圈表示法。

图 3.36 共振结构

3.37 Kekule 结构（F.A.Kekule 1829—1896） Kekule Structures

用传统的单双键交替排列来表示环状共轭体系的结构。

实例：图3.36(*a*) 为苯的两个Kekule共振结构式。

3.38 Dewar 结构 Dewar Structures (J.Dewar, 1842—1923)

苯（或其它芳烃）的一种共振结构。它含有在环上相对的碳原子间的一个“长”键。

实例：



图3.38 苯的Dewar结构

3.39 正则式 Canonical Forms

与共振结构大体相同，但不完全同义。对环状化合物的一组正则结构式，数学上要求(例如，正交)排除交叉键的结构。

实例：将书写共振结构式的规则运用到苯的π体系时，不但能画出三种Dewar结构，而且也能画出交叉式结构(图3.39)。不过，后一种结构并不属于正则结构组的一部分。



图3.39 不属于正则结构的一种共振结构

3.40 纯单键 Essential Single Bonds

共轭体系中的一种单键，除了有电荷分离情况的共振结构以外，在所有其它共振结构中，这种单键只能被画成单键。

实例：丁二烯中的单键就是一个纯单键（图3.36c）。这种单键只有在涉及电荷分离的（共振）结构中（或长键中）才能被画成双键，另一方面，任何一个苯分子的共振结构中的单键（图 3.36*a*)就不是纯单键，因为在一个共振结构式中的单键，在另外一个不带电荷的结构式中就变成了双键。

3.41 纯双键 Essential Double Bonds

共轭体系中的一种双键。它在一切不带电荷的共振结构中，只能写成双键。

实例：不带电荷的丁二烯结构中的双键（图3.36 c）就是一个纯双键。而苯中的双键就不是纯双键（图3.36*a*）。

3.42 共振能 Resonance Energy

根据一个共振结构所计算出来的附加稳定能。共振稳定化能量是电子在共轭体系中离域的结果，它基本上等于离域能（见2.74）。

实例：如果将苯的三个双键中的每一个都看成是环己烯中的双键，则苯比预期的孤立的三个双键稳定得多。实验上能够

证实这种差别。例如，测量苯变成环己烷的氢化热（208.4千焦/摩或49.8千卡/摩），并把这个数值与三摩尔环己烯氢化时所放出的热（361千焦/3摩或86.4千卡/3摩）进行比较，则两者之差（36.6千卡）就等于1摩尔苯的共振能。对某个化合物来讲，通常我们能写出的等同结构（指有相同数目的单键和双键的结构）的数目越多，则其共振能也就越大，因而更稳定。

3.43 横交（交叉）共轭烃 Cross-Conjugated Hydrocarbons

具有三个双键的烃类。其中两个双键都与第三个双键共轭。但在形式上这两个双键却互不共轭。

实例：如下图中的3-亚甲基-1,4-戊二烯。该分子中间的双键分别与每个末端双键共轭。但在形式上，两个末端的双键却不共轭。经典的共振结构只表示共轭双键的相互作用，而在分子轨道理论中，π电子离域在整个六碳原子体系中。

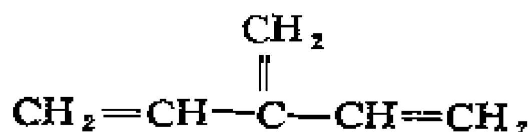
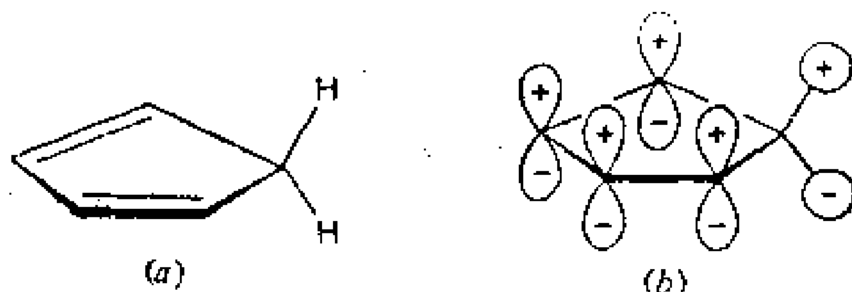


图3.43 一种横交共轭多烯烃

3.44 超共轭 Hyperconjugation

σ轨道与π（或p）轨道间的重叠作用。

实例：环戊二烯中亚甲基的C—H σ键与π键重叠(图3.44a)。人们将亚甲基上的两个氢原子组合成称为群轨道〔$H_1(s)+H_2(s)$和$H_1(s)-H_2(s)$〕的办法就较容易理解这种重叠。由于



（a）环戊二烯 （b）超共轭中的σ-π重叠

图3.44

这后者的轨道与π体系有相同的对称性，因而彼此能重叠。

3.45 苯型特征 Benzenoid

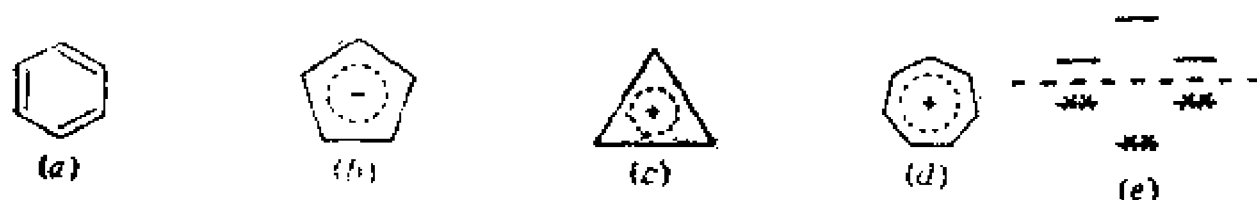
具有苯的电子特征。

实例：与假想的共轭环己三烯相比，苯具有完全不同的物理和化学性质，这些特殊性质表现在C—C键键长相等、特征的紫外光谱图以及相对的化学稳定性。因为环中的6个pπ电子在整个环碳原子上离域，所以产生了这些特性。

3.46 Hückel规则 Hückel's Rule(E.Hückel,1896—)

该规则的内容为：一个平面单环体系含有$(4n+2)$个在环上离域的pπ电子（n是任何整数0,1,2,3,……）就具有特殊的热力学稳定性，即芳香性（见下文）。

实例：苯、环戊二烯基负离子、环丙烯基正离子、环庚三烯正离子（图3.46*a*—*d*）都服从这个规则（*n*的数目相应为1,1,0,1,），其特点是具有高共振能。严格说来，此规则只能适用于单碳环，但现在已经用于多环化合物。Hückel规则是用分子轨道理论处理单环共轭体系中的π键而得到的。这种共轭体系给出一个最低能级的成键轨道（容纳两个电子）以及一对简并轨道（容纳四个电子）。苯的MOED如下图*e*（参见3.68）。MOED的含义见2.55。



(*a*) 苯 (*b*) 环戊二烯负离子 (*c*) 环丙烯基正离子 (*d*) 环庚三烯正离子 (*e*) 苯的MOED

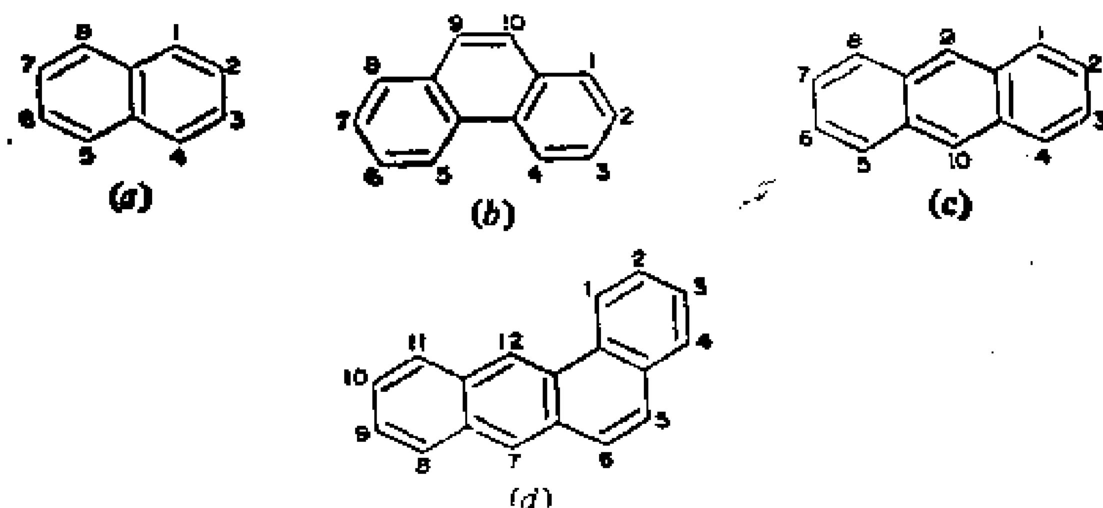
图 3.46 某些$4n+2$个π电子(*Hückel*)类型

3.47 芳香烃 Aromatic Hydrocarbons(Arenes)

一类环状共轭的碳原子集合体，特征是具有高共振能的烃。苯是这类化合物中的第一个成员。

实例：下图中的萘、菲、蒽和苯骈〔*a*〕蒽都是芳香烃。当

芳香烃由多个六元环组成，且每两个环所共有的碳原子数不多于两个时，则$p\pi$电子数服从Hückel规则。



(*a*) 萘 (*b*) 菲 (*c*) 蒽 (*d*) 苯骈〔*a*〕蒽

图 3.47 芳香烃

3.48 芳基Aryl Group

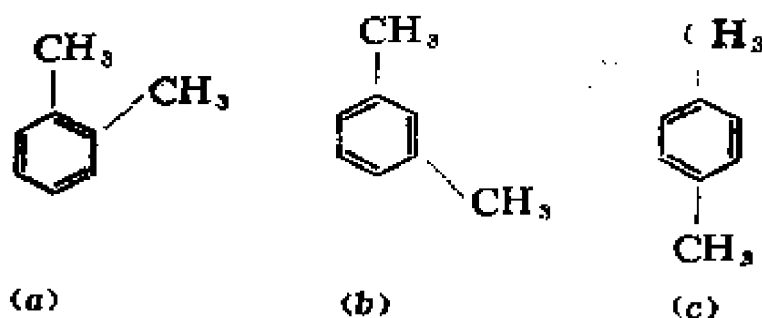
从一个芳烃（严格地讲，从苯核或取代的苯核，但在使用习惯上通常已扩展到所有的芳烃）的环上去掉一个氢原子后剩余部分的类名。

3.49 邻、间和对（位）*ortho*, *meta*, and *para*

用于区别苯的三种可能的二取代类型的词头。

“邻”的意思是取代基在相邻的碳原子上（1,2-）；“间”是两个取代基相隔一个碳原子（1,3-）；“对”是两个取代基彼此相对（1,4-），邻、间、对常分别简写成*o*-、*m*-、*p*-。

实例：



(*a*) (*b*) (*c*)

(*a*) 邻-二甲苯，(*b*) 间-二甲苯，(c) 对-二甲苯。

图3.49 三种二甲苯

3.50 芳香性 Aromaticity

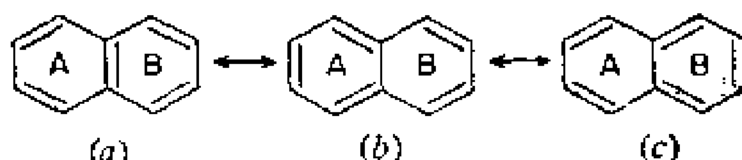
遵守Hückel规则的化合物的性质。

3.51 Kekule环 Kekule Ring

(F.A.Kekulé,1829—1896)

含有三个共轭双键的六元环叫Kekule环。

实例：萘的三个最重要的共振结构见下图*a*—*c*。要注意的是，下图(*a*)中环A和B都是Kekule环，但在下图*b*中只有环A是Kekule环，在下图c中，只有环*b*是Kekule环。在书写多环(多核)芳香化合物的结构式时，Kekule环最多的那种结构式是最优势结构。因此在萘的三个共振结构中，图3.51*a*是最占优势的双键排列方式。



(*a*) 两个Kekule环 (*b*,*c*) 一个Kekule环和一个醌型环

图3.51 萘的共振结构

3.52 醌型环 Quinoidal Ring

多环芳香化合物中的一个稠合六元环。它含有两个环内共轭双键(桥环双键)和两个环外共轭双键。

实例：图3.51*b*中的*B*环和图3.51*c*中的*A*环都是醌型环。因为它与醌类化合物(如邻醌或1,2-苯醌)结构类似而得此名。

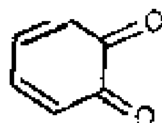


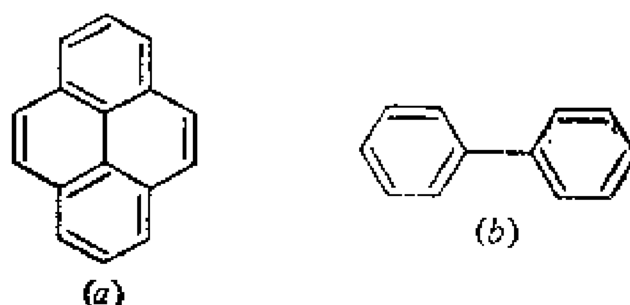
图3.52 邻(苯)醌(或1,2-苯醌)

3.53 稠合芳香环 Fused Aromatic Rings

环间共用两个碳原子的两个或多个芳香环。

实例：图3.47中的全部化合物均为稠合芳香环。芘(图3.53

a）有四个稠合环，在这里每个中心碳原子均为三个环所共有。联苯（图3.53b）不是稠合的环状芳香化合物。



(a) 芘　(b) 联苯

图3.53

3.54　背缩多环芳香化合物　Cata-Condensed Polycyclic Aromatic Compounds

这类化合物的特点是任何碳原子最多为两个环所共有，也即每个碳原子都在周边上，因此无"内部"碳原子。

实例：图3.47中的所有化合物都是背缩多环芳香化合物。

3.55　多环的直线式稠合　Polycyclic Acenes

所有环都稠合在一条直线上的背缩多环芳香化合物。

实例：蒽（图3.47c）和并四苯（下图）。

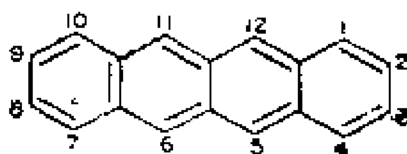


图3.55　并四苯

3.56　多环苯　Polycyclic Phenes

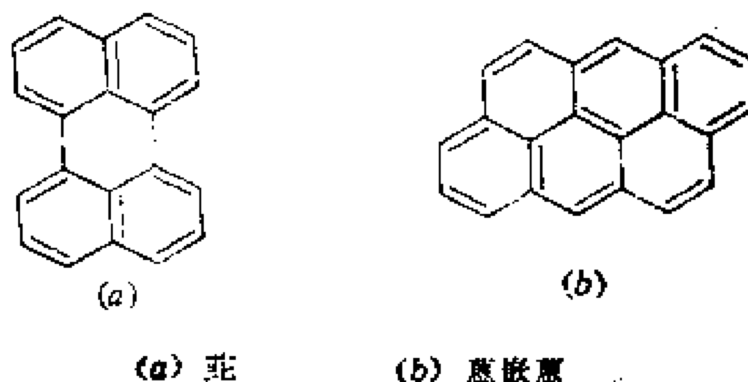
多个环的角式稠合或者各环中心连接线呈曲折形的背缩多环体系。

实例：菲（图3.47b）和苯并[a]蒽（图3.47d）都是背缩苯。

3.57　嵌位稠合多环芳香化合物　Peri-Condensed Polycyclic Aromatic Compounds

某些碳原子为三个或更多个环所共有的多环芳香化合物。

实例：芘（图3.53*a*）、苝（图3.57*a*）和蒽嵌蒽（图3.57*b*）均为嵌位稠合多环芳香化合物。这样的芳香体系可以不遵守Hückel规则。



(*a*) 苝　　(*b*) 蒽嵌蒽

图3.57

3.58 环索引 The Ring Index

由A.M.Patterson、L.T.Capell和D.F.Walker编写的，美国化学学会1960年出版的一本书。书中包括几乎所有已知的多环环系的结构和名称的系统目录。

3.59 中位碳原子 Meso Carbon Atoms

在多环芳香体系中，线型三环体系的中间环上的碳原子。这些碳原子不为其他环所共用（见13.89）。

实例：蒽的9,10位碳原子（图3.47 *c*）和并四苯（四省）中的5,6,11,12位碳原子（图3.55）。

3.60 多环烃的K区、L区和凹形区 K,L and Bay Regions of Polycyclic Hydrocarbons

如下图中的多环化合物的几个区域。在多环芳香化合物的结构与其致癌性质的相互关系上，这些位置有其特殊意义。蒽中的L区相当于中位碳原子。菲中的K区相当于9,10位碳原子（图3.47*b*）。近来，又发现多环烃类的另一区域——凹形区牵涉到致癌活性。凹形区是分子中与三个苯环毗连的凹形朝外的区域，三个苯环中至少有一个处于分子的末端。

(凹型区)

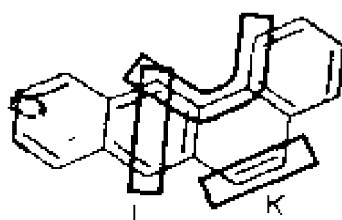


图3.60 多核芳烃（PNA）中苯并[a]蒽的K、L及凹区

3.61 交替烃 Alternant Hydrocarbon

一种不含奇数碳原子环系的共轭烃。交替烃又称更迭烃。

实例：1,3,5-己三烯（图3.32b）、萘（图3.47a）和菲（图3.47b）均为交替烃。烃的这种分类法在分子轨道理论中是有意义的，因为交替烃的成键轨道和反键轨道成对出现，即成键轨道能级与反键轨道能级呈镜象关系，可重温一下苯的MOED（图3.46e）。

3.62 偶交替烃 Even Alternant Hydrocarbons

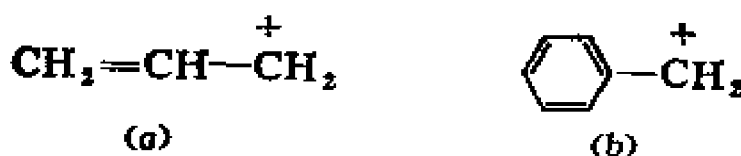
具有偶数碳原子的交替烃。

实例：3.61中所举的实例均属偶交替烃。

3.63 奇交替烃 Odd Alternant Hydrocarbons

具有奇数碳原子的交替烃。

实例：



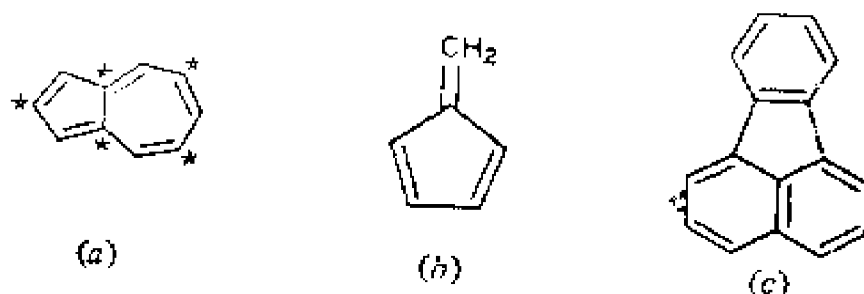
(a) 烯丙基正离子 (b) 苄基正离子

图3.65 奇交替烃

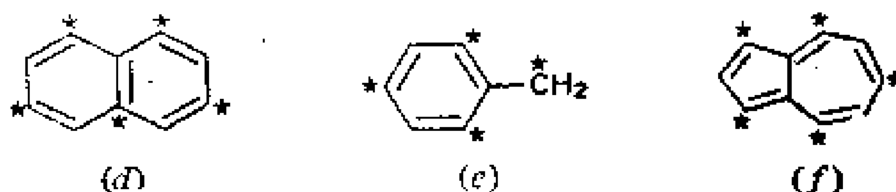
3.64 非交替烃 Nonalternant Hydrocarbons

具有奇数碳原子共轭环的烃类。

实例：薁、富烯（fulvene）和萤烯（萤蒽）分别列于下图a、b、c。交替烃和非交替烃的一个基本区别是前者的所有原子可以分成两组，一组标星号，另一组不标星号。结果交替烃分



子中两个同一组的原子互不相连。偶交替烃"萘"和奇交替烃"苄基离子"的标星号分别如图3.64 *d*、*e*所示。而对非交替烃标星号时，其最终结果总是有一对标星号的碳原子相连或者一对不标星号的碳原子相连。图3.64 *a* 中的薁有两个标星号原子相连，而图3.64*f*中则有两个未标星号原子相连。

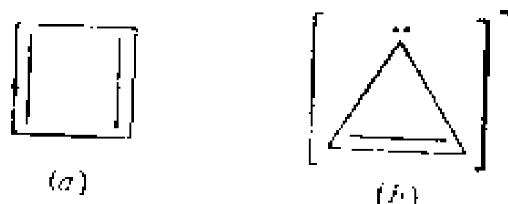


(*a*—*c*) 非交替烃，(*d*, *e*) 标星号的交替烃，
(*f*, *a*) 在非交替烃中同原子相连。
图3.64 共轭烃的分类

3.65 反芳香性化合物 Antiaromatic Compounds

π电子离域导致能量增加（去稳定化作用）的环状共轭烃。有4*n*个π电子的单环体系，也称为Hückel反芳香体系以区别于具有4*n*+2个π电子的Hückel芳香体系。

实例：环丁二烯和环丙烯负离子均为反芳香性化合物。1,3-丁二烯的离域能是0.472β（参见 2.74），而环丁二烯的π电子能量是4α+4β，相当于零级离域能。精确的计算表明环丁二烯的稳定性低于两个孤立的乙烯。



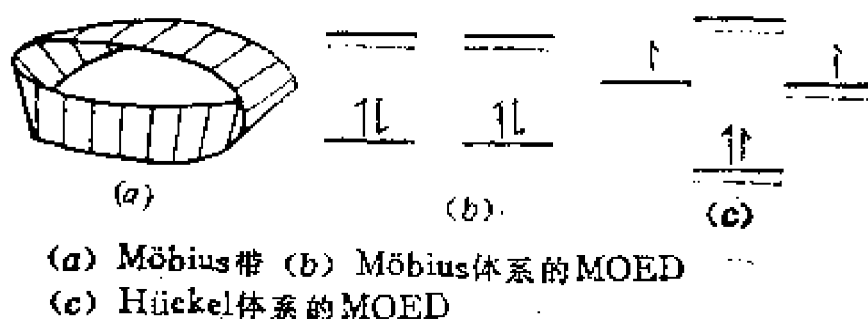
(*a*) 环丁二烯 (*b*) 环丙烯负离子
图3.65 反芳香性化合物

3.66 Möbius体系 Möbius System

(A. Möbius, 1790—1868)

带奇数次符号反转（见2.62）的原子轨道环状排列。Möbius这个名称来源于Möbius带。例如将一条纸带一端扭转180°，然后把两端连接起来即形成Möbius带（下图*a*）。Möbius 带中原来的两个面（正面和反面）已变成了一个连续不中断的面。扭转180°就相当于环中一次（原子轨道）符号转换。

实例：在原子轨道的环状排列中，Hückel 体系稳定性是与$4n+2$个电子联系着的，但对 Möbius体系则是不稳定的。另一方面，Möbius体系稳定性是与$4n$个电子联系着的，但对Hückel体系是不稳定的。在这两种体系中，分子轨道的不同排列影响到能量大小，因此产生不同的稳定性。我们不必计算，单从分子轨道能级图就可以看出这点。下图*b*和*c*表示环丁二烯的四个分子轨道在两种体系中的相对能量。该图表明有 $4n$ 个电子时，Möbius体系的能级比较稳定，因此也是占优势的。



(*a*) Möbius带 (*b*) Möbius体系的MOED
(*c*) Hückel体系的MOED

图 3.66

3.67 非苯芳香化合物 Nonbenzenoid Aromatic Compounds

有相当的共振稳定性或芳香性，但不存在苯核的化合物，或者在稠合环系中有一个（或多个）非苯的环状结构。

实例：薁（图3.64*a*）和苊（下图）。

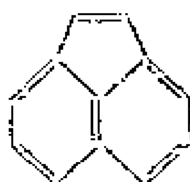


图 3.67 一非苯芳香化合物-苊

3.68 轮烯 Annulenes

具有 ⫞CH=CH⫟ₙ 这样通式的单环共轭烃。如果该轮烯有$4n+2$个离域的π电子，而且n小于7，则有芳香性。

实例：〔18〕轮烯（下图）。括号中的数字指的是环上的碳原子数。〔18〕轮烯有芳香性，而且看作是一个非苯芳香化合物。

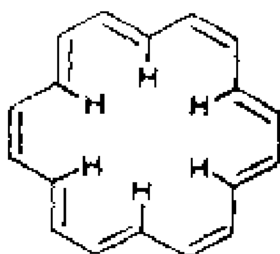
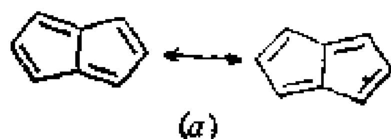


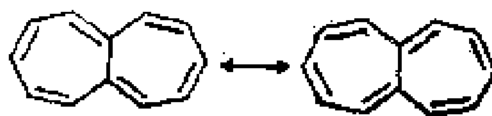
图3.68 〔18〕轮烯

3.69 假芳香化合物 Pseudoaromatic Compounds

具有两个或多个环的不稳定环状共轭烃。近年的文献中此名称已不广泛使用。

实例：戊搭烯（下图a）和庚搭烯(图b)。虽然这两个环系都能写出两个等同的共振结构，但无论哪个共振结构都写不出中心双键（即两环共用的双键）。它们都具有$4n$个π电子，就象一个环状形式的共轭多烯。这就解释了它们不稳定的原因（根据价键量子力学的处理，这样的分子不具有一个完全对称的基态波函数）。





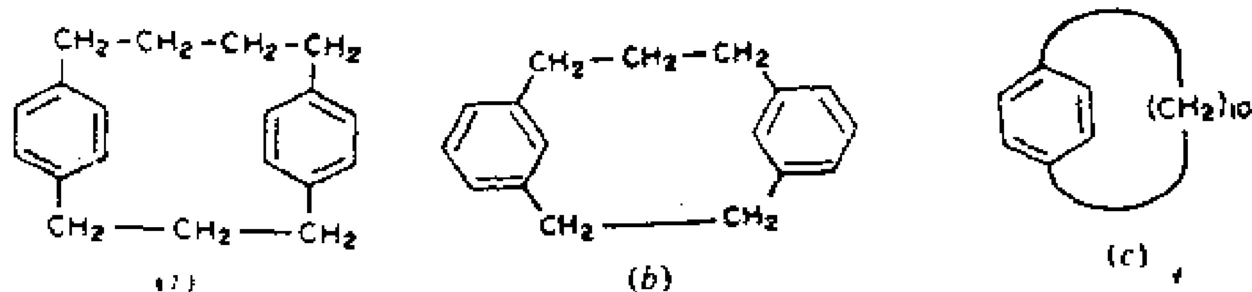
（a）戊搭烯 （b） 庚搭烯

图3.69 假芳香化合物

3.70 环芃烷 Cyclophanes

含有一个苯型环，其间位或对位连接上一条碳链，形成闭合的二取代环状化合物。该碳链通常为多个亚甲基。碳链中可以类似的二取代方式插入其它苯型环，也可以不插入苯型环，仅为简单的碳链，这样一类化合物叫环芃烷。

实例：〔3,4〕对环芃烷（下图*a*）。在该化合物中，两个亚甲基链（其中一个由3个亚甲基组成，另一个为4个）连接在两个苯环的对位。我们用方括号内的数字表示两个碳链分别含有的碳原子数。



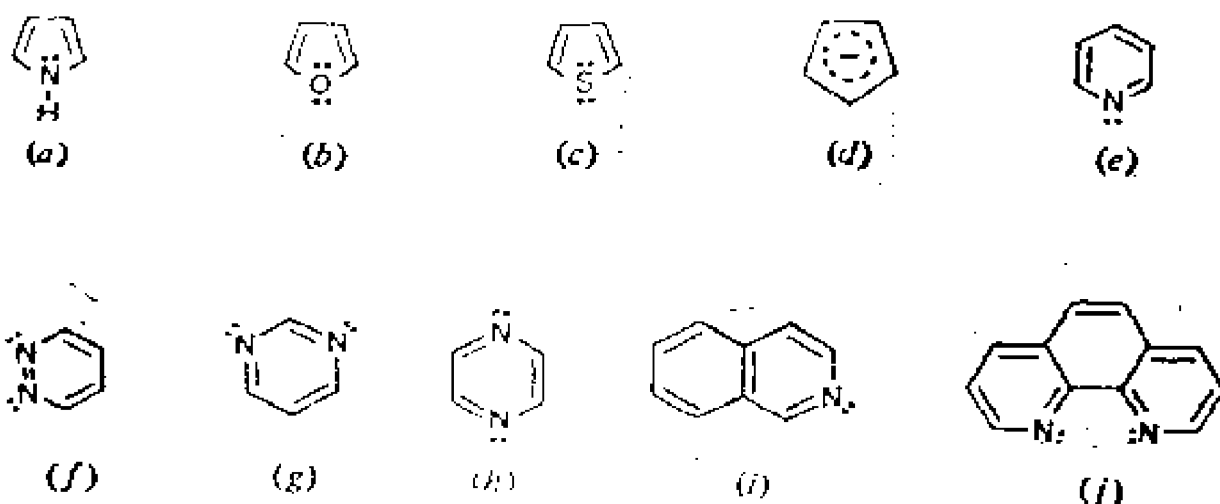
(*a*)〔3,4〕对环芃烷　(*b*)〔2,3〕间环芃烷　(*c*)〔10〕对环芃烷

图3.70　环芃烷

3.71 芳香杂环化合物 Heteroaromatic Compounds

芳香烃分子中的一个或多个—C═基团被杂原子（最常见的是氮、氧、或硫）所置换的芳香化合物。通常氧和硫是五元环的一部分。而—N═一般可置换各种环系中的—CH═。

实例：五元环体系中的吡咯、呋喃、噻吩分别如下图*a*—*c*。这些化合物都与环戊二烯负离子的π电子数相同，都有6个$p\pi$电子，其中杂原子贡献一对。含一个氮原子的六元环体系是吡啶（下图*e*）。含有两个氮原子的六元环可能有三种：1,2-、1,3-、1,4-二氮杂苯（中文命名现用哒嗪、嘧啶和吡嗪）（分别如下图*f*-*h*）。多核芳香杂环可以有一个或多个氮原子。常见的例子是异喹啉和菲绕啉（下图*i*和*j*）。



(a-c)杂环体系；(d)环戊二烯负离子；(e-h)六元氮杂环；
(i)异喹啉；(j)菲绕啉

图3.71

3.72 多π（电子）化合物 π-Electron-Excessive Compounds

化合物中离域的π电子数多于π电子离域范围中的原子数。

实例：吡咯和呋喃（分别如图3.71*a*和*b*）。它们都有六个pπ电子离域在五个原子上。因此，环上碳原子的电子密度比苯环上碳原子的电子密度大。

3.73 缺π（电子）化合物 π-Electron-Deficient Compounds

环碳原子的电子密度低于类似的芳香烃环碳原子的电子密度的芳香杂环化合物。

实例：吡啶（图3.73）。其共振结构表明，环碳原子上有相对的正电荷，因此环上电子密度较低，不易发生亲电取代反应。

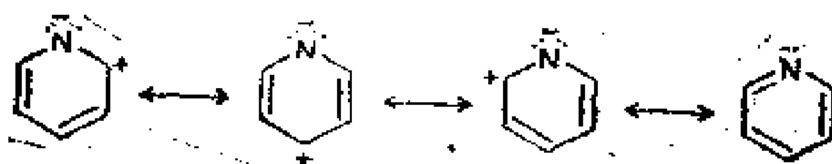


图3.73 吡啶的共振结构式

3.74 不饱和烃 Unsaturated Hydrocarbons

有一个或多个重键的烃。

3.75 不饱和指数（缺氢指数）*i* Index of Unsaturation (Hydrogen Deficiency)

一个数值，它的大小可表示已知分子式的化合物中所含的环和（或）双键的数目（三键可按两个双键考虑）。

烃的不饱和指数可以从下式求出：

$$i=\frac{(2C+2)-H}{2}$$

式中，C和H分别代表分子中的碳原子和氢原子数。

实例：分子式为C_7H_{14}的烃就一定有

$$\frac{(14+2)-14}{2}=1$$

个环或1个双键。

对于分子通式为$A_{Ⅰ}B_{Ⅱ}C_{Ⅲ}D_{Ⅳ}$的化合物，其中Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ分别等于全部一价原子A（H,F,Cl等）；二价原子B（O, S等）；三价原子C（N,P等）；四价原子D（C,Si等）的总数。则不饱指数为：

$$i=\text{Ⅳ}-\frac{1}{2}(\text{Ⅰ})+0(\text{Ⅱ})+\frac{1}{2}(\text{Ⅲ})+1$$

所以，吗啡$C_{17}H_{19}O_3N$的不饱和指数为：

$$i=17-\frac{1}{2}(19)+\frac{1}{2}(1)+1=9$$

表明吗啡分子中环和双键的总数为9。

中外人名对照表

von-Baeyer, J.F.W.A.	拜尔
Capell, L.T.	卡佩尔
Dewar, J.	杜瓦

Hückel, E.	休克尔
Kekule, F. A.	凯库勒
Möbius, A.	莫比乌斯
Patterson, A. M.	帕特森
Walker, D. F.	沃克

第四章　非烃的各类有机化合物

Classes of Organic Compounds Other Than Hydrocarbons

本 章 目 录

4.36 硝酮



4.37 季铵盐$R_4N^+X^-$

4.38 腈 RCN

4.39 胩 $RN^+\equiv C^-$:

4.40 硝基烷 RNO_2

4.41 亚硝基化合物 RN=O

4.42 重氮烷 $R_2C=N_2$

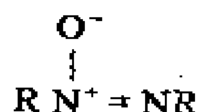
4.43 α-重氮酮 $RCOCR'N_2$

4.44 叠氮化合物 RN_3

4.45 酸（或酰基）叠氮化物 $RCON_3$

4.46 偶氮化合物 RN=NR

4.47 氧化偶氮化合物



4.48 重氮化合物 $RN_2^+X^-$

4.49 氰酸酯 ROCN

4.50 雷酸酯 $RO\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$:

4.51 异氰酸酯 RNCO

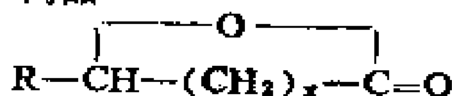
4.52 碳二亚胺 RN=C=NR

4.53 杂环体系

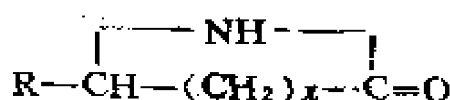
4.54 氧杂-氮杂或取代命名法

4.55 Hantzsch-Widman 杂环命名法

4.56 内酯



4.57 内酰胺



4.58 硼烷

4.59 有机硼烷

4.60 有机硼酸酯 $(RO)_3B$, $(RO)_2B(OH)$ 和 $ROB(OH)_2$

4.61 杂环硼烷

4.62 碳硼烷

4.63 氢过氧化物 ROOH

4.64 过酸 RCO_3H

4.65 二取代过氧化物ROOR

4.66 硫醇 RSH

4.67 硫醇 RSH(R=Alkyl)

4.68 硫酚 RSH(R=Aryl)

4.69 硫醚 RSR

4.70 亚砜



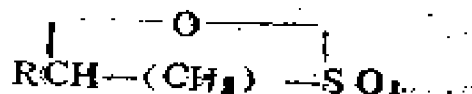
$R_2S(O)(R_2S^+—O^-)$

4.71 砜 $R_2SO_2(R_2S^+—O^-)$



4.72 磺酸 RSO_2OH

4.73 磺内酯



4.74 磺酸酯RSO_2OR

4.75 硫酸酯$(RO)_2SO_2$

4.76 硫酸氢酯 $ROSO_2OH$

4.77 亚磺酸 RS(O)OH

4.78 亚磺酸酯 RS(O)OR

4.79 次磺酸 RSOH

4.80 次磺酸酯 RSOR

4.81 硫代羧酸 RC(S)OH 或 RC(O)SH

4.82 硫代S-酸（硫羟酸）$RC(O)SH$

4.83 硫代酸S-酯$RC(O)SR$

4.84 硫代O-酸（硫羰酸）$RC(S)OH$

4.85 硫代酸-O酯（硫羰酸酯）$RC(S)OR$

4.86 二硫代酸 $RCSSH$

4.87 二硫代羧酸酯 $RCSSR$

4.88 硫醛 $RCHS$

4.89 硫酮 $RCSR$

4.90 硫氰酸酯 $RSCN$

4.91 异硫氰酸酯 $RNCS$

4.92 磺酰胺 RSO_2NH_2

4.93 亚磺酰胺 $RS(O)NH_2$

4.94 次磺酰胺 $RSNH_2$

4.95 硫代酰卤 $RCSN$

4.96 含硫杂环

4.97 硫代半缩醛 $RCH(OH)(SR)$

4.98 二硫代半缩醛 $RCH(SH)(SR)$

4.99 硫代缩醛 $RCH(SR)_2$

4.100 硫烷 R_4S

4.101 有机磷化合物

4.102 膦化物 RPH_2, R_2PH, R_3P 和 RPO

4.103 正膦烷 R_5P

4.104 氧化膦 $RPH_2(O)$, $R_2PH(O)$和R_3PO

4.105 亚胺膦 R_3PNH

4.106 有机膦酸

4.107 磷酸酯 $(RO)_3PO$

4.108 次膦酸 $H_2P(O)(OH)$

4.109 次磷酸 $H_2P(O)(OH)$

4.110 亚膦酸 $HP(OH)_2$

4.111 烷基或芳基亚膦酸 $RP(OH)_2$

4.112 烷基或芳基次膦酸 $RPH(O)OH$

4.113 二烷基或二芳基次膦酸 $R_2P(O)(OH)$

4.114 三价膦酸 H_2POH

4.115 二烷基或二芳基三价膦酸 R_2POH

4.116 膦酸 $HP(O)(OH)_2$

4.117 烷基或芳基膦酸 $RP(O)(OH)_2$

4.118 亚磷酸 $P(OH)_3$

4.119 亚磷酸酯 $(RO)_3P$

4.120 含磷杂环化合物

4.121 卤磷化合物

4.122 有机磷酰胺

4.123 硫代有机膦酸

4.124 鏻盐 $R_4P^+X^-$

4.01 官能团 Functional Groups

有机化合物通常根据分子中存在的官能团来分类。官能团即指置换了烃中氢原子的特定原子或原子团。它赋予本分子以

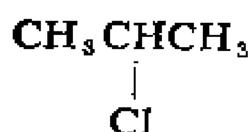
特征的物理和化学性质。将分子中除去氢后留下的烷基或芳基以R表示并使之与官能团相连接，例如 R—NO_2、R—Cl、R—CO_2H，是一种有用的方法。当存在两个或多个R基团时，它们可能是相同的或不同的，又可能是烷基或芳基。

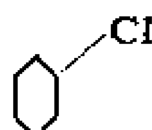
本章只讨论单官能团的分子，并限于分子中除碳氢外只含有B、N、O、S、P和卤素的各类化合物，这些元素既可单独存在，也可同时存在。

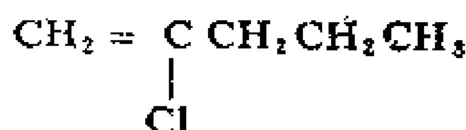
4.02 卤代烃 Alkyl Halides, RX

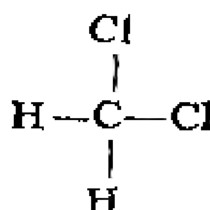
烃分子中的氢原子被卤素取代的衍生物。

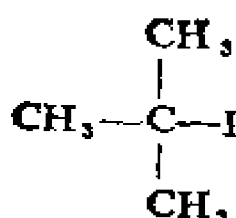
实例：


(a)

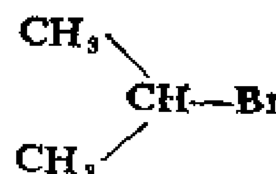

(b)


(c)


(d)


(e)


(f)


(g)

(a) 2-氯丙烷 (b) 氯代环己烷 (c) 2-氯-1-戊烯 (d) 二氯甲烷
(e) t-丁基碘 (f) 苄基氟 (g) 异丙基溴
卤代烃可作为氢卤酸盐命名 (e-g)

图4.02 卤代烃

4.03 根基官能命名法 Radicofunctional Names

由两个主要词构成的命名系统。第一个词相当于烷基或芳

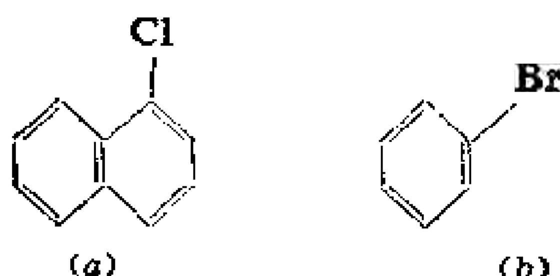
基的名称（笼统称根基），第二个词则是所存在的官能团的名称。

实例：卤代烃的卤代酸盐形式的名称就是根基官能名称。如异丙基溴、甲基碘。“烷基卤化物”实际是一种通用的根基官能名称，这方面其它例子还有乙醇、二甲醚和甲乙酮。

4.04　卤代芳烃　Aryl Halides RX

芳烃环上的氢原子被卤素取代的衍生物。芳基通常用 Ar 表示以区别于烷基 R。芳卤烃可写为ArX，但一般说来R 既可代表烷基也可代表芳基。

实例：



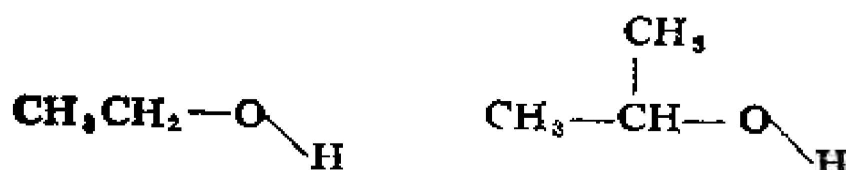
(a) 1-氯萘 (b) 溴苯

图4.04

4.05　醇　Alcohols ROH (R＝烷基)

烃分子中氢原子被羟基取代的化合物。根据羟基所连碳原子是一级、二级或三级碳原子，有一级、二级、三级醇之分。分别以 RCH_2OH、R_2CHOH和R_3COH表示。

实例：



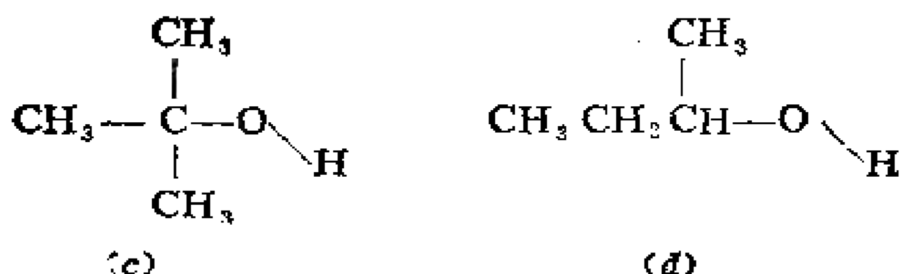
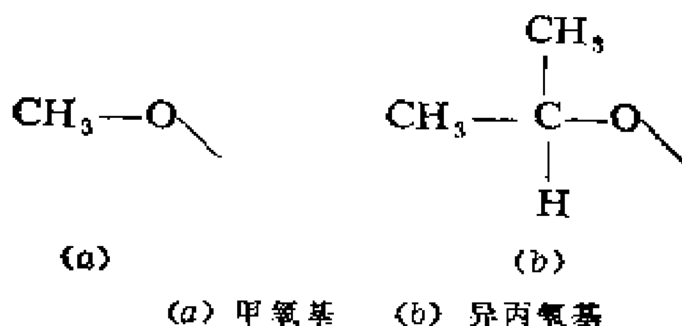


图4.05 （a—c）分别为一级、二级、三级醇；如乙醇、2-丙醇、2-甲基-2-丙醇（IUPAC 命名法）。此类化合物同样可用根基官能命名法命名之。即可分别称乙基醇、异丙基醇、叔丁基醇。在另一命名系统中，醇可以该系列第一成员甲醇CH_3OH的衍生物命名，可视为甲醇中甲基的一个氢原子或几个氢原子被烃基取代醇的衍生物，按此规定，a—c 则分别称甲基甲醇、二甲基甲醇和三甲基甲醇。d 为第二丁基醇（根基官能命名），2-丁醇（IUPAC 命名）或甲基乙基甲醇（衍生物命名）。

4.06 烷氧基 Alkoxy Group RO-

除去醇中羟基上的氢原子所得的基团。

实例：



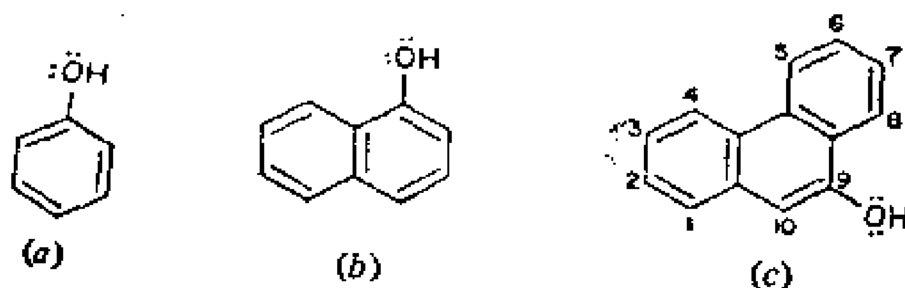
（a）甲氧基 （b）异丙氧基

图4.06

4.07 酚 Phenols ROH（R＝芳基）

具有直接与芳环相连的羟基的化合物。随该系列第一成员PhOH苯酚命名。习惯上，Ph-常用来表示苯基，C_6H_5-。

实例：



(a) 苯酚　(b) 1-萘酚　(c) 9-菲酚

图4.07

4.08 取代命名法 Substitutive Nomenclature

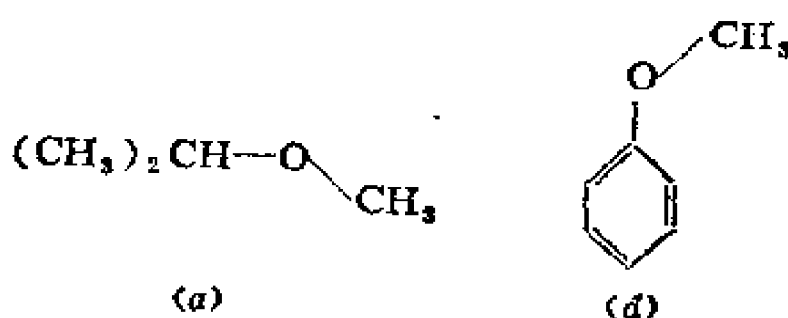
官能团或置换基团称取代基，命名时，将其作为化合物名称的词头或词尾，即置取代基名称于它所连接的母体名称之前或之后的命名系统。

实例：2-氯丙烷见4.02。含羟基官能团的化合物可将羟基作为词尾命名，如2-丁醇和1-萘酚。应注意在取代命名法中所使用的任一词头或词尾都应为 IUPAC 所认可的。

4.09 醚 Ethers ROR

烃中一个氢原子被烷氧基或芳氧基所取代的化合物。

实例：



(a) 甲基异丙基醚 (b) 苯基甲基醚

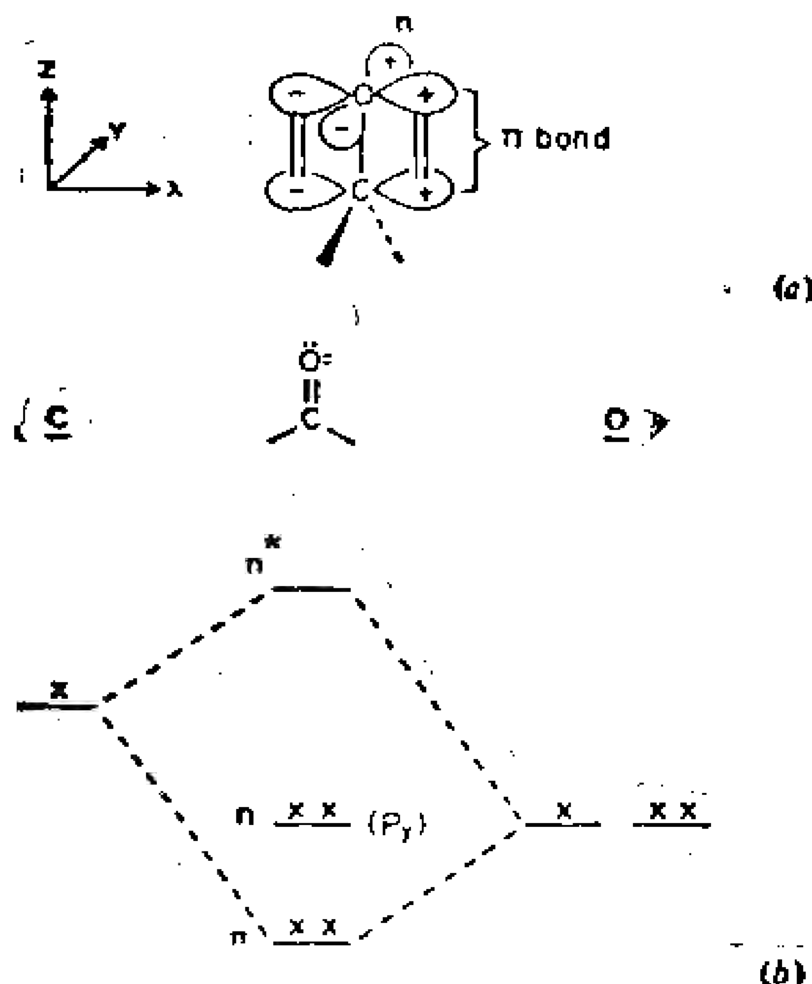
图4.09

常用的麻醉剂 $C_2H_5OC_2H_5$ 名称为(二)乙醚。苯甲醚俗名即茴香醚。

4.10 羰基 Carbonyl Group -CO-

氧原子以双键与一碳原子相连的基团。

实例：羰基官能团是有机化学中最重要的基团之一，它存在于醛、酮、酯等分子中(见后)，羰基氧原子上有两对未共用电子对。通常假定其中一对占据 sp杂化轨道，并位于C-O σ键的对面；另一对在 p_y 轨道上，p_y轨道垂直（正交）于 $p\pi$ 轨道。碳与氧的$p\pi$轨道重叠而成羰基π键（图 4.10a）。羰基的分子轨道能级图见4.10b，包括$p\pi$电子和氧上的未共用电子对。



(a) π键，(b) 羰基分子轨道能级图

图4.10

4.11 醛 Aldehydes RCHO

一个氢原子、一个烷基（或芳基）连接在羰基碳上的化合

物。

实例：最简单的醛是$H_2C=O$，甲醛，最简单的 RCHO 是 CH_3CHO，乙醛，最简单的芳醛是 PhCHO，苯甲醛。

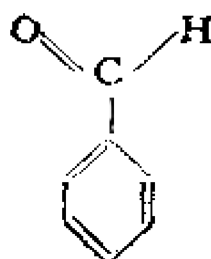


图4.11 苯甲醛

4.12 半缩醛 Hemiacetals RCH(OH)(OR)

醇与醛中羰基加成所得的化合物。

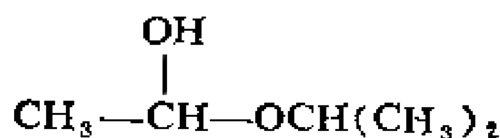


图4.12 1-异丙氧基乙醇

4.13 缩醛 Acetals $RCH(OR)_2$

醛中羰基氧被两个烷氧基取代所得的化合物。

实例：

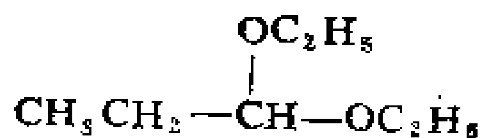


图4.13 1,1-二乙氧基丙烷

4.14 酮 Ketones RCOR

羰基两侧为两个 R 基的化合物。

实例：最简单的酮是CH_3COCH_3，丙酮。羰基碳也可能在环内，如环戊酮。两个烷基也可以是不同的，如$CH_3COCH(CH_3)_2$叫做甲基异丙基酮（普通名称）或3-甲基-2-丁酮（IUPAC 名称）。$PhCOCH_3$ 为甲基苯基酮（或苯乙酮）。

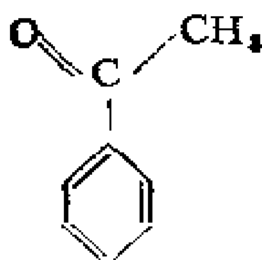


图4.14 苯乙酮

4.15 半缩酮 Hemiketals $R_2C(OH)(OR)$

醇与酮羰基加成而得的化合物。

4.16 缩酮 Ketals $R_2C(OR)_2$

酮中羰基的氧原子被两个烷氧基取代的化合物。

实例：

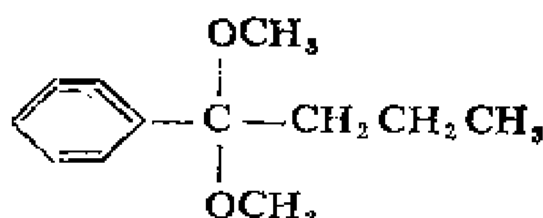


图4.16 1,1-二甲氧基-n-丁基苯

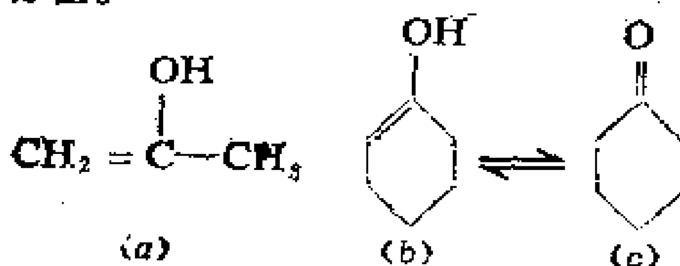
4.17 氰醇 Cyanohydrins RCH(OH)(CN)

氢氰酸与醛或酮（较少见）加成所得的化合物。

4.18 烯醇 Enols HOC=C—

双键碳上氢原子之一被羟基取代的化合物。通常它与相应的羰基化合物处于平衡中。

实例：2-羟基-1-丙烯（丙酮的烯醇），在纯丙酮中此烯醇含量很少（估计大约0.00025%），1-环己烯醇是环已酮的烯醇。应注意到酚中也有烯醇基团，但酚却非常稳定，以致它基本上完全以烯醇式存在。

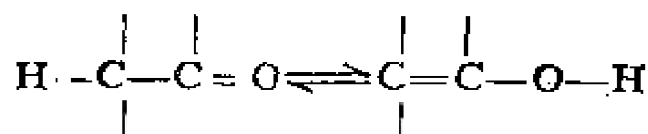


(a) 丙酮的烯醇 (b) 1-环已烯醇，环已酮的烯醇 (c) 环已酮

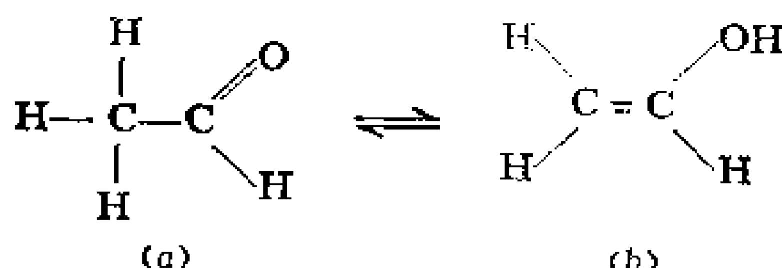
图4.18

4.19 酮-烯醇异构体 Keto-Enol Isomers

包括有由羰基相邻碳原子的氢原子可逆地迁移到羰基氧原子上的异构体。它们在结构上的关系是：



实例：这两种异构体间的平衡（也称质子互变），是所有具α-活泼氢的含羰基官能团化合物的特征，如：乙醛和它的烯醇（见下图）及环已酮和它的烯醇（见图4.18c和b）。



(a) 乙醛　(b) 它的烯醇

图4.19

4.20 烯醇-醚 Enol-Ethers ROC═C—

双键碳上的一个氢原子被烷氧基（R—O—）取代的化合物。

实例：

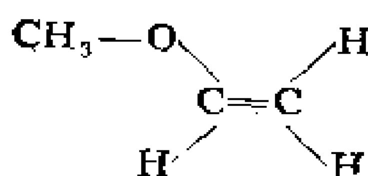
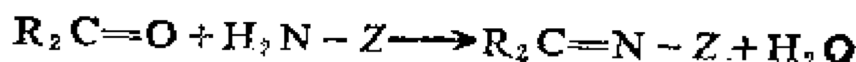


图4.20 甲基乙烯基醚

4.21 醛和酮的衍生物 Aldehyde and Ketone Derivatives

用来鉴定相应的羰基化合物的衍生物。从形式上看可认为它们是羰基氧与形成衍生物的试剂中的两个氢原子脱水而成的，这两个氢原子通常是连于氮上的原子，其代表性反应式如下：



$$R_2C{=}O + H_2N-Z \longrightarrow R_2C{=}N-Z + H_2O$$

表4.21列举了各种形成衍生物的试剂及衍生物名称和结构。

表4.21 用于鉴定的某些羰基化合物 RRC=O（R可为H）的衍生物

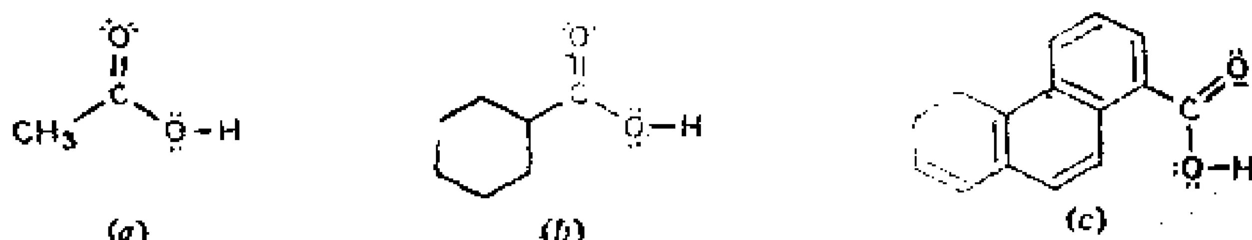
试剂		衍生物	
名称	结构	一般名称	结构
羟胺	$H_2N—OH$	肟	$RRC=N—OH$
肼	$H_2N—NH_2$	腙	$RRC=N—NH_2$
苯肼	$N_2H—NHPh$	苯腙	$RRC=N—NHPh$
对-甲苯磺酰肼	$H_2N—NH—S(=O)_2—C_6H_4—CH_3$	甲苯磺酰腙	$RRC=N—NHTs$
2,4-二硝基苯肼	$H_2N—NH—C_6H_3(NO_2)_2$（2-O_2N，4-NO_2）	2,4-二硝基苯腙	$RRC=N—NHC_6H_3(NO_2)_2$
氨基脲	$H_2N—NHCONH_2$	缩氨脲	$RRC=N—NHCONH_2$
伯（第一）胺	$H_2N—R$	西佛碱	$RRC=N—R$
亚硫酸氢钠[a]	$NaHSO_3$	亚硫酸氢钠加成物	$R—CH(OH)—SO_3Na$

[a] 仅仅与醛、环酮和甲基酮作用产生不脱水的加成产物。

4.22 羧酸 Carboxylic Acid RCO_2H

含羧基—CO_2H官能团的化合物。

实例：本系列第一成员是 HCOOH，甲酸， 第二个成员是 CH_3COOH，乙酸或醋酸（见图4.22a），$CH_3CH_2CO_2H$是丙酸或甲基乙酸（衍生物命名）。当羧基与环相连时，可将词尾“羧酸”附于环系名称之后来命名这类化合物（取代命名法），如环已烷羧酸、1-菲羧酸（见图4.22*b*和*c*）。



(*a*) 乙酸 (*b*) 环己烷羧酸 (*c*) 1-菲羧酸

图4.22

4.23 羧酸根负离子 Carboxylate Anoion RCO_2^-

羧酸失去质子而形成的负离子。

实例：乙酸根负离子（见图4.23），该离子既可以用相同的两个共振结构表示，也可用由一虚线代表的三原子离域体系表示。组成羧基负离子的三原子都在同一平面内。羧基负离子中存在四个$p\pi$电子，其中两个电子与羰基有关（一个来自碳原子，一个来自氧原子），另两个则是氧原子上的一对 $p\pi$电子。π-体系O—C—O是由三原子构成的，也就存在着三个π分子轨道，其一是很强的成键轨道；另一接近于非键轨道或微弱的反键轨道；第三个是强的反键轨道。这四个电子占据两个低能量的π轨道。

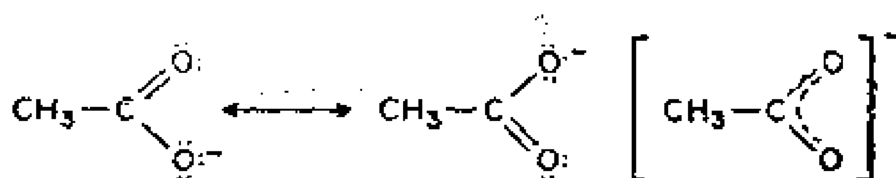


图4.23 乙酸根负离子

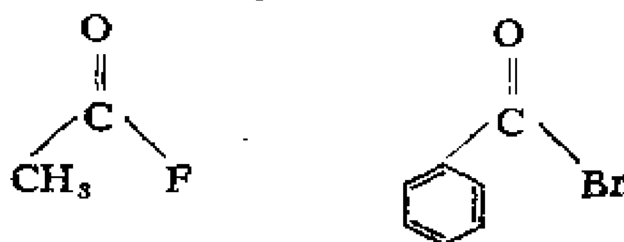
4.24 羧酸衍生物 Carboxylic Acid Derivatives RCOZ

结构为RCOZ的化合物。如果 Z＝H、R及 OH，则相应为醛、酮和酸。但 Z为其它原子或原子团时，得到的则是羧酸衍生物。

4.25 脂肪酰卤或芳香酰卤 Acyl and Aroyl Halides RCOX

羧酸羧基中的羟基被卤素取代的化合物。当R 是脂肪烃基的叫脂肪酰卤，是芳香烃基的叫芳香酰卤。

实例：乙酰氟和苯甲酰溴（见下图），它们分别以HF 和 HBr 盐命名。名称中有机部分来自相应的羧酸：乙酸和苯甲酸。



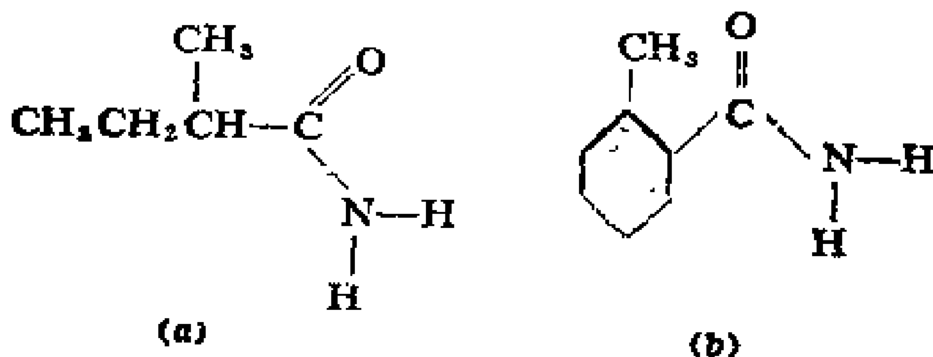
(a) 乙酰氟 (b) 苯甲酰溴

图4.25

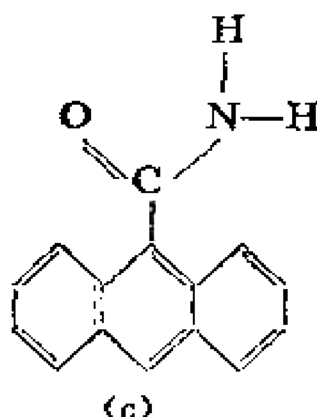
4.26 酰胺 Amides $RCONH_2$

羧酸羧基中的羟基—OH被氨基-NH_2取代的化合物。

实例：2-甲基丁酰胺(下图)，环酰胺用取代命名法命名之。



(a) (b)



(c)

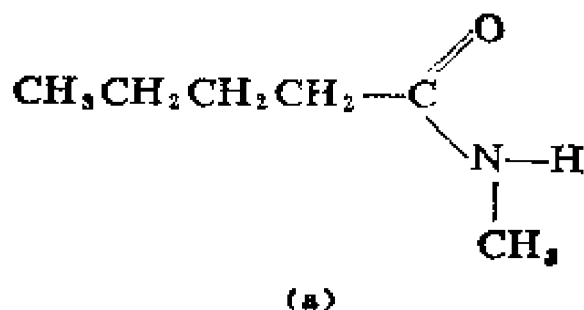
(a) 2-甲基丁酰胺 (b) 2-甲基环己烷甲酰胺 (c) 9-蒽甲酰胺

图4.26

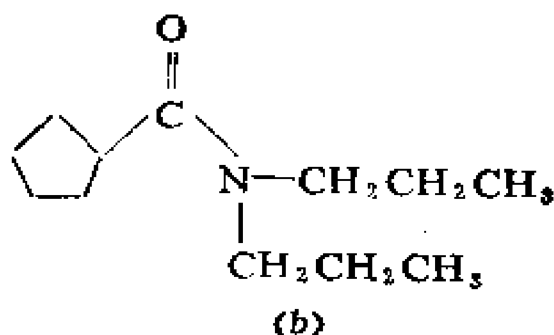
4.27 取代酰胺 Substituted Amides RCONHR和$RCONR_2$

酰胺分子中氮上的一个或二个氢原子被R基团取代的化合物。

实例：



(a)



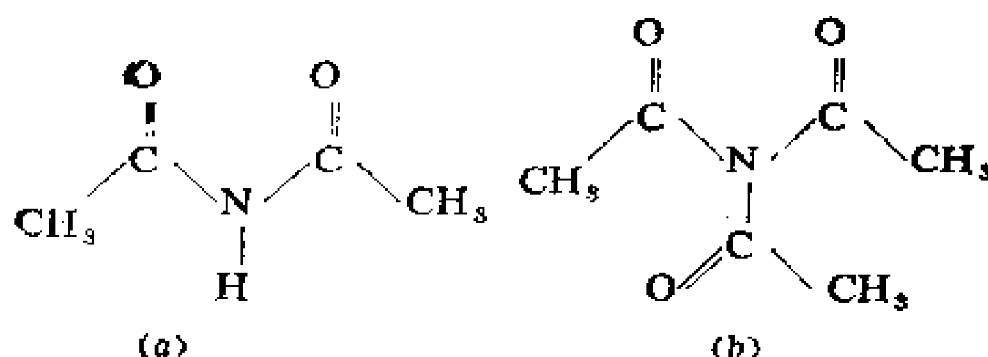
(b)

(a) N-甲基戊酰胺 (b) N,N-二正丙基环戊烷甲酰胺

图4.27

4.28 二级和三级酰胺 Secondary and Tertiary Amides RCONHCOR 和 $RCON(COR)_2$

实例：



(a) 二乙酰胺 (b) 三乙酰胺

图4.28

注意不要与烷基或芳基取代的酰胺相混淆，至少在命名时应如此。

4.29 酰亚胺 Imides $(CH_2)_x$—CONH—CO$(CH_2)_y$

环状二级酰胺。

实例：琥珀酰亚胺（见下图）。从严格的命名角度来看，非环状结构的RCONHCOR是二级酰胺而不是酰亚胺。虽可认为二级酰胺和酰亚胺具有两种官能团，但这些化合物和某些其它常含糊的实例也包括在本章中。

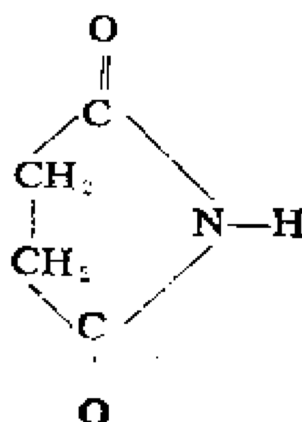
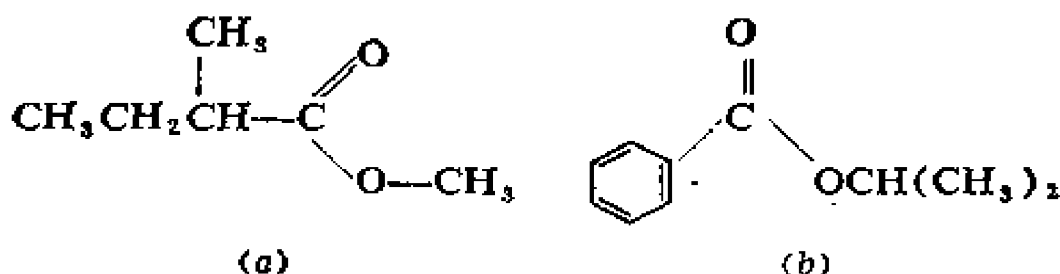


图4.29 琥珀酰亚胺

4.30 酯 Esters RCO_2R

羧酸羧基中羟基被—OR基团取代的化合物。

实例：



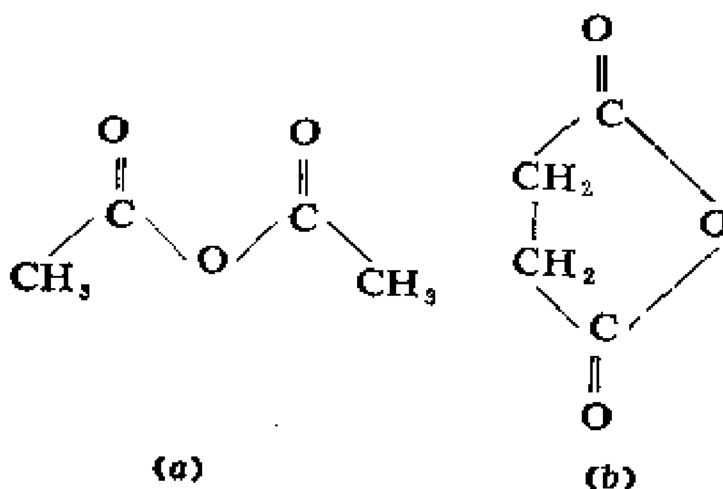
(a) 2-甲基丁酸甲酯 (b) 苯甲酸异丙酯

图4.30

4.31 酸酐 Acid Anhydrides $(RCO)_2O$

羧酸羧基中羟基氢原子被酰基—COR 取代的化合物。正如名称所指，这类化合物可认为是两分子羧酸失一分子水而成。

实例：



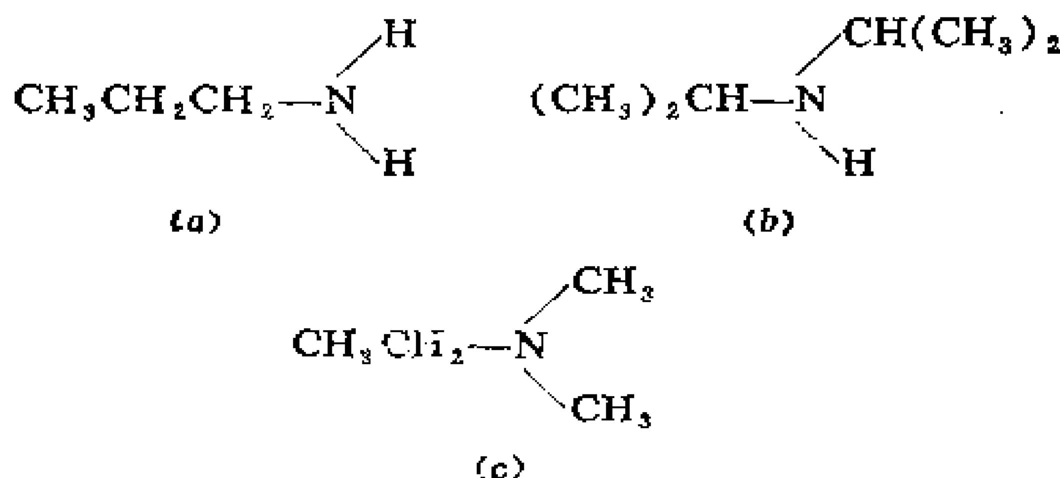
(a) 乙酸酐 (b) 琥珀酸酐

图4.31

4.32 胺 Amines RNH_2、R_2NH和R_3N

烃中的氢原子被氨基—NH_2(NHR，—NR_2)取代的化合物。另一种更确切的说法是氨中之氢被除酰基外的某些有机基团取代，并该基团是以碳与氨中之氮相连的化合物。氨中一个氢原子被R取代就得到伯胺，RNH_2，两个氢原子被取代就得到仲胺，R_2NH，三个氢原子全被取代就得到叔胺，R_3N。

实例：



(a) 1-氨基丙烷（正丙胺），伯胺　(b) 二异丙胺，仲胺

(c) 二甲基乙基胺，叔胺

图4.32

4.33 亚胺 Imines $RCH=NH$ 和 $R_2C=NH$

氨中两个氢原子被连于同一个碳原子上的双键即$=C$所取代的化合物（杂环化合物除外）。

实例：

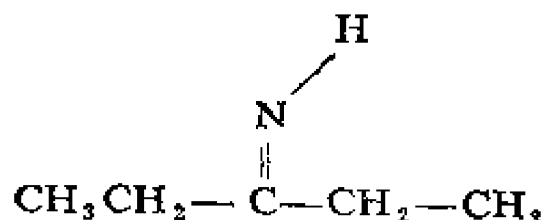


图4.33 3-戊亚胺

4.34 羟胺 Hydroxylamines R_2NOH

胺中氮原子上的一个氢原子被羟基取代的化合物。其通用名称是由母体羟胺 $H_2N—OH$而来。

实例：

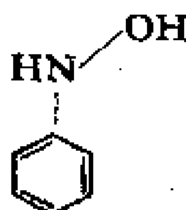
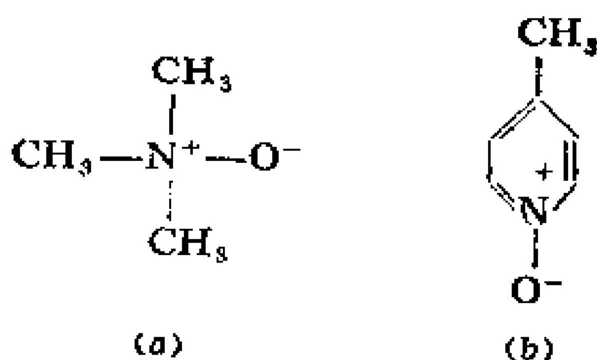


图4.34 N-苯基羟胺

4.35 氧化胺 Amine Oxides $R_3N^+—O^-(R_3N\rightarrow O)$

氧原子连接在三级胺的氮原子上的化合物。

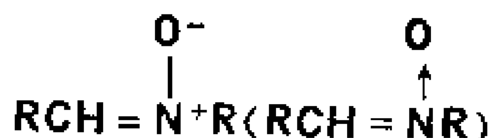
实例：氧化三甲基胺和N-氧化-4-甲基吡啶（见下图a，b）。N→O 的含意是N上一未共用电子对进入氧的空轨道形成了配价键，结果使氮带正电荷，氧带负电荷；也可用形式电荷 $=N^+—O^-$ 代替箭头表达这一含意，这两种表达方式可任选其一，即有电荷无箭头或有箭头无电荷而不能是又有电荷又用箭头。



(a) 氧化三甲胺 (b) N-氧化-4-甲基吡啶

图4.35

4.36 亚胺氮氧化物（硝酮） Nitrones



Schiff 碱（RCH═NR）上的氮原子与氧原子相连的化合物。

实例：氧化甲基亚乙基氮烷（见下图）为常用名称。也可称做 N-甲基-α-甲基硝酮。因分子中的双键体系，可有E-Z异构体。

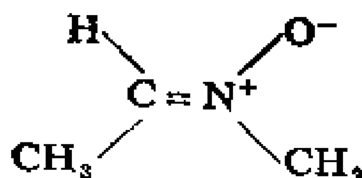


图4.36 (E)-甲基亚乙基氮烷氧化物(N-甲基-α-甲基硝酮)

4.37 季铵盐 Quaternary Ammonium Salts $R_4N^+X^-$

N^+原子与碳原子共享它的四个价电子的铵盐。通常由三级胺与卤代烃反应而成。带有正电荷的氮原子称四级（季）氮原子。

实例：$(CH_3)_4N^+Cl^-$是氯化四甲基铵。下图为吡啶盐酸盐。

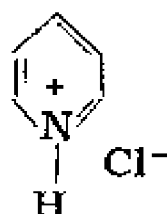


图4.37 吡啶盐酸盐

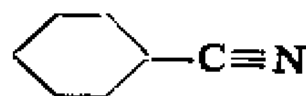
4.38 腈 Nitriles RCN

末端氮原子以叁键与碳相连的化合物。

实例：CH_3CN 名乙腈，该名称由相应羧酸而来。$CH_2=CH-CN$称丙烯腈，不常见的腈一般用取代命名法命名之。下图（*a*）为戊腈，当CN与环相连时，也用取代命名法命名之，即环系名称加词尾"甲腈"。如环己烷甲腈（见下图 *b*），在某些情况下（如多官能团时），用根基官能名称。—CN 可称氰基。



(*a*)



(*b*)

（*a*）戊腈（*b*）环己烷甲腈

图4.38

4.39 胩 Isocyanides $R\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}:$

烃中氢原子被$-N^+\equiv C^-$基取代的化合物。一特定的胩都有与其相应的腈为异构体。因此胩有时叫异腈(不是法定的)。

实例：

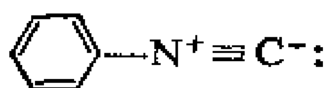


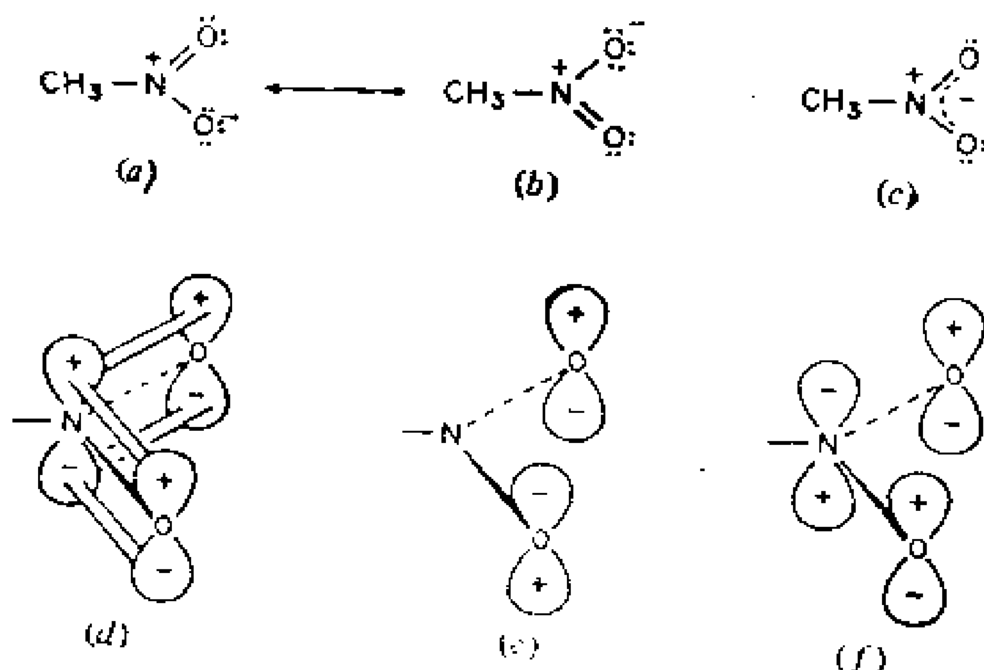
图4.39 胩苯（苯胩）

其取代名称胩苯优先于根基官能名称。

4.40 硝基烷 Nitroalkanes RNO_2

烷烃中氢原子被硝基—NO_2取代的化合物。

实例：CH_3NO_2（见下图 *a*）即硝基甲烷。下图（*b*）为与其等同的共振结构，下图（*c*）结构即体现出这一特征。硝基烷中 σ 键骨架由氮原子三个等性的 sp^2 轨道形成，留下一个纯 *p* 轨道与每个氧原子的 *p*π 轨道重叠。按分子轨道观点，三个分子轨道中一个强的成键轨道（下图 *d*），一个非键轨道（下图 *e*）和一个反键轨道（下图 *f*），它们与等电子的羧基负离子相似，四个*p*π电子占据成键和非键分子轨道。



（*a*,*b*）共振结构；（*c*）组合表达式；（*d*—*f*）三个π分子轨道。

图4.40 硝基甲烷

4.41 亚硝基化合物 Nitroso Compounds RN=O

烃中氢原子被亚硝基取代的化合物。

实例：亚硝基苯（见下图）。唯一稳定的亚硝基化合物是三级烷基亚硝基化合物，$R_3C—N═O$。如果α-碳原子上存在氢原子时，它的互变异构体肟会不可逆的形成 —CH—N═O ⟶ —C═N—OH。

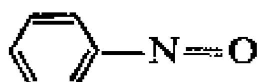


图4.41 亚硝基苯

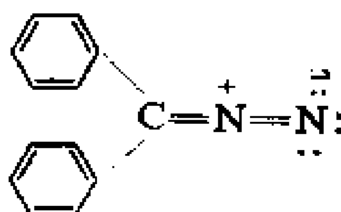
4.42 重氮烷 Diazoalkanes $R_2C═N_2$

烷烃中同一碳上的两个氢原子被重氮基═N_2 所取代的化合物。

实例：重氮甲烷和二苯基重氮甲烷（见下图 a 和 b）。



(a)



(b)

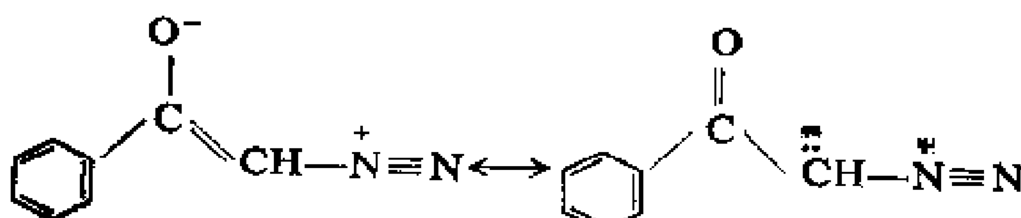
(a) 重氮甲烷的主要共振结构 (b) 二苯基重氮甲烷

图4.42

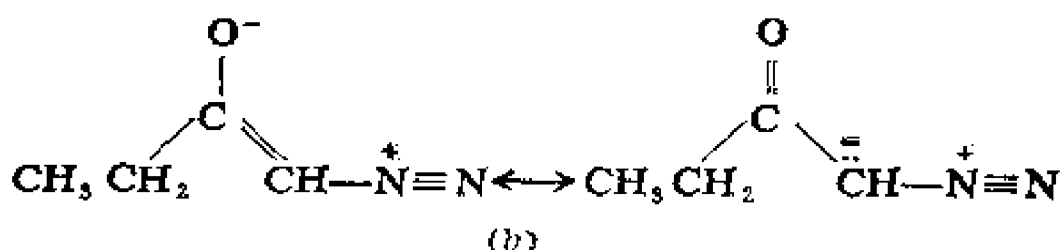
4.43 α-重氮酮 α-Diazoketones $RCOCR'N_2$

与羰基相邻的某碳原子上的两个氢原子被重氮基═N_2 取代的化合物。R′可以是H。

实例：



(a)



(*a*) α-重氮苯乙酮 (*b*) 重氮甲乙酮

图4.43

4.44 叠氮化合物 Azides RN_3

烃中氢原子被叠氮基—N_3取代的化合物。另一说法是叠氮酸（HN_3）的烷基或芳基衍生物。

实例：

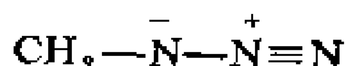
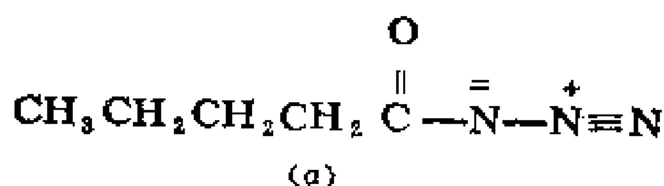


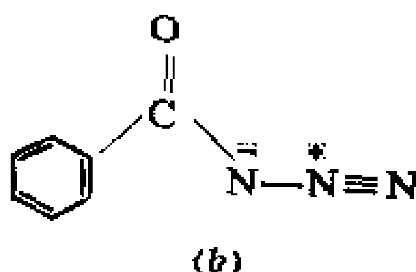
图4.44 叠氮基甲烷

4.45 酸（或酰基）叠氮化物 Acid(or Acyl)Azides $RCON_3$

羧基中的羟基被叠氮基—N_3取代的化合物；或叠氮酸（HN_3）的脂酰基或芳酰基衍生物。

实例：





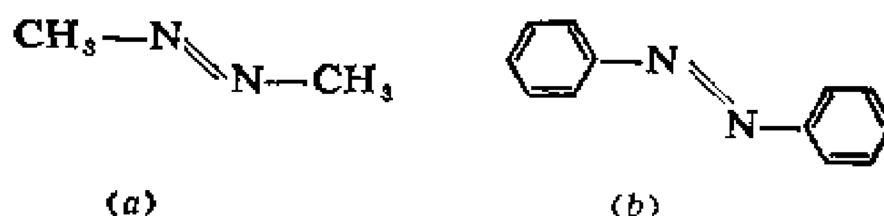
(*a*) 戊酰叠氮 (*b*) 苯甲酰叠氮

图4.45

4.46 偶氮化合物 Azo Compounds RN═NR

两个R基被—N═N—隔开的化合物。

实例：偶氮甲烷（见下图 *a*），优先选择系统名称二甲基二氮烯。按此命名系统，俗称为肼的含二氮的饱和化合物则叫做二氮烷（类似于烷烃即饱和烃），而HN＝NH则称二氮烯（通称二亚胺）。既然偶氮甲烷通常称为二甲基二氮烯，偶氮苯（见下图 *b*）则称二苯二氮烯，顺（*Z*）和反（*E*）的异构体都存在。



（*a*）　　　　　　（*b*）

（*a*）二甲基二氮烯（偶氮甲烷）（*b*）二苯二氮烯（偶氮苯）

图4.46

4.47 氧化偶氮化合物 Azoxy Compounds $RN^{+}(O^{-})=NR$

氧原子连接于偶氮化合物的一个氮原子上的化合物。

实例：

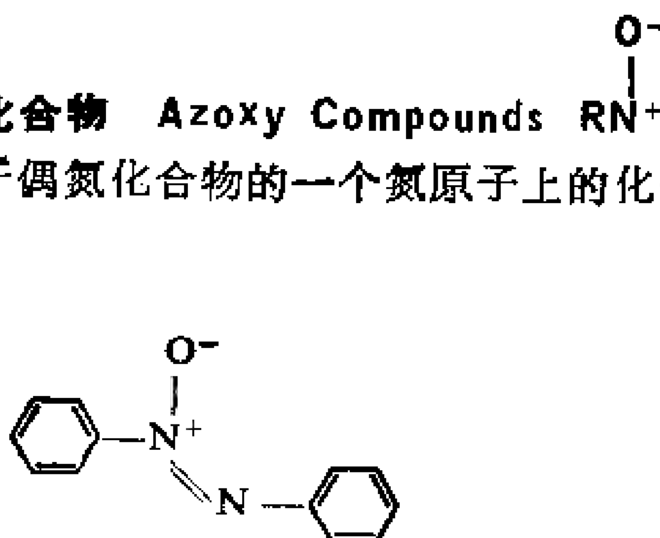


图4.47 氧化偶氮苯

4.48 重氮化合物 Diazonium Compounds $RN^{+}_{2}X^{-}$

—$\overset{+}{N}_2$基直接与烷基或芳基相连的盐类。

实例：

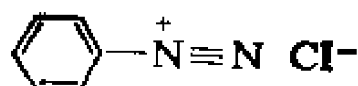


图4.48 氯化重氮苯

4.49 氰酸酯 Canates ROCN

烃中氢原子被氰氧基—O—C≡N 取代的化合物。

实例：




(a) (b)

(a) 氰酸正丙酯 (b) 氰酸苯酯 （它们作为氰酸酯命名）

图4.49

4.50 雷酸酯 Fulminates ROCN

烃中氢原子被雷酸基—O—N^+≡C^- 取代的化合物。

实例：

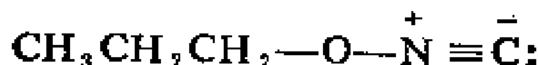


图4.50 雷酸正丙酯

它们可按雷酸HO—N^+≡C^-酯命名。

4.51 异氰酸酯 Isocyanates RNCO

烃中的氢原子被异氰酸基—N=C=O取代的化合物。

实例：

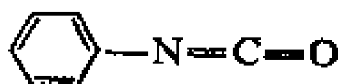


图4.51 羰基氨基苯（异氰酸苯酯）

该化合物并非某酸的酯，为此，虽然一般称它为异氰酸酯，但应确切地按取代命名法称为羰基氨基苯。

4.52 碳化二亚胺 Carbodiimides RN═C═NR

形式上该种化合物可看成是其母体化合物碳二亚胺 HN═C═NH（其稳定形式是它的互变异构体 H_2N—C≡N 氨基氰）中氢原子被 R 基取代的化合物。

实例：二环己基碳二亚胺（见下图），该化合物较好的名称是二环己基甲二亚胺。母体 HN═C═NH 常称甲二亚胺。

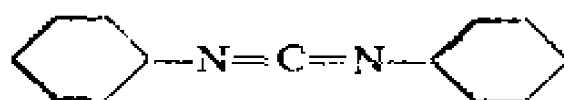


图4.52 二环已基甲二亚胺（DCCD）

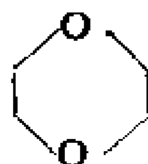
4.53 杂环体系 Heterocyclic Systems

成环原子中至少有两种不同元素的环状化合物，由于有机化学主要是碳的化学，故杂环体系中碳以外的元素叫做杂原子。

4.54 氧杂-氮杂或取代命名法 Oxa-Aza or Replacement Nomenclature

与相应碳环化合物联系起来命名杂环化合物的方法。英文名称中非碳元素用后带字母 a 的词头表示。

实例：用 oxa 代表氧，aza代表氮，thia代表硫，phospha 代表磷，bora代表硼等。





(*a*)　　(*b*)

(*a*) 1,4-二氧杂环已烷（二氧六环）　(*b*) 硫杂-2-环戊烯

图4.54

芳香杂环也可用此方法命名。例如：吡啶（图3.70*e*）是氮杂苯，图3.70*f* 为1,2-二氮杂苯。

4.55 Hantzsch-widman 杂环命名法 Hantzsch-Widman Hetero-Cyclic Nomenclature

由化学家汉栖—魏德曼提出的杂环化合物命名系统。其要点是在杂环化合物的取代名称的词头上加上起标志作用的特征词尾。如含氮杂环词头是 aza，词尾是 ine。

表4.55 单杂环系实例

饱和环原子数（杂原子）	置换名称	H.W[a] 名称	普通名称
3 (N)	氮杂环丙烷	氮丙啶	乙烯亚胺
3 (O)	氧杂环丙烷	噁丙环	氧化乙烯[b]
3 (S)	硫杂环丙烷	噻丙环	环硫化物
4 (N)	氮杂环丁烷	氮丁啶	1,3-亚丙基丙胺
4 (O)	氧杂环丁烷	噁丁烷	1,3-亚丙基氧
4 (S)	硫杂环丁烷	噻丁环	1,3-亚丙基硫
5 (N)	氮杂环戊烷	氮茂啶	吡咯啶
5 (O)	氧杂环戊烷	氧茂烷	四氢呋喃
5 (S)	硫杂环戊烷	硫茂烷	1,4-环硫丁烷

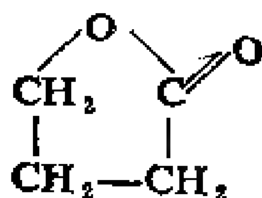
a Hantzsch-Widman.

b 三、四元环醚类常称1,2-和1,3-环氧化物。

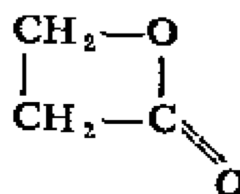
4.56 内酯 Lactones $R-CH-(CH_2)_x-C=O$（R—CH 与 C=O 经 O 成环）

分子内的酯（环状），形式上可看成是同一分子中的羧基与羟基脱水生成的化合物。

实例：亚甲基 x 可为任意数，但最常见内酯的环上具有总数为六、五或四个原子（$x=3,2,1$）。例如：γ-丁内酯（见下图 a）和β-丙内酯（见下图 b），在该两例中R＝H。



(a)



(b)

(a) γ-丁内酯 (b) β-丙内酯

图4.56

4.57 内酰胺 Lactams R—CH—$(CH_2)_x$—C=O（NH 连接 CH 与 C=O 成环）

分子内的酰胺（环状），形式上可看成是同分子内的氨基与羧基脱水生成的化合物。

实例：

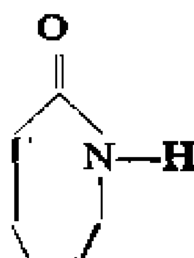


图4.57 己内酰胺

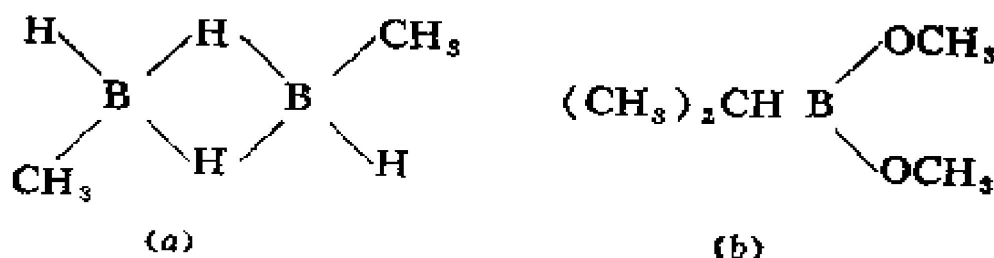
4.58 硼烷 Boranes

氢化硼的衍生物，B_xH_y。BH_3 与 B_2H_6 为硼烷与二硼烷（见2.85）。命名含一个以上硼原子的氢化物时，使用熟悉的倍数词头表示硼原子数，使用括号及其中的阿拉伯数字作词尾表示母体中氢原子数目。如 B_5H_9 为戊硼烷（9）。

4.59 有机硼烷 Organoboranes

一个或多个烃基取代了氢化硼中氢原子的化合物。

实例：



(*a*) 反式-1,2-二甲基二硼烷（6） (b) 二甲氧基异丙基硼烷

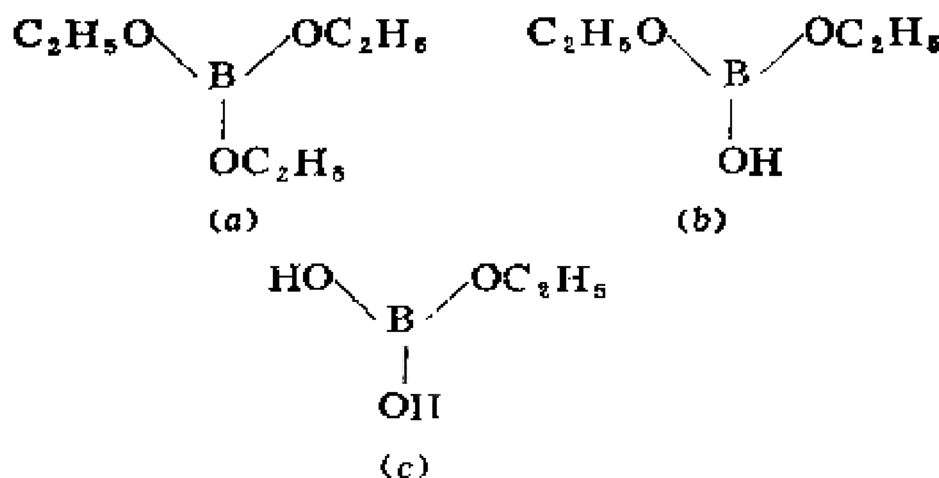
图4.59

4.60 有机硼酸酯 Organoborates $(RO)_3B$, $(RO)_2B(OH)$ **和** $ROB(OH)_2$

硼酸 $B(OH)_3$中一个或多个氢原子被—R 取代的酯类化合

物。

实例：



(a) 硼酸三乙酯 (b) 硼酸氢二乙酯 (c) 硼酸二氢乙酯

图4.60

4.61 杂环硼烷 Heterocyclic Boranes

环上含一个或多个硼原子的有机环状体系。

实例： 一般使用取代命名法（氧杂-氮杂）

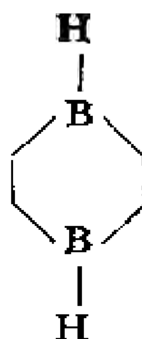


图4.61 1,4-二硼杂环己烷

4.62 碳硼烷 Carboranes

碳杂硼烷的简称。是一个或多个碳原子取代了多硼氢化合物中的硼的一类化合物。

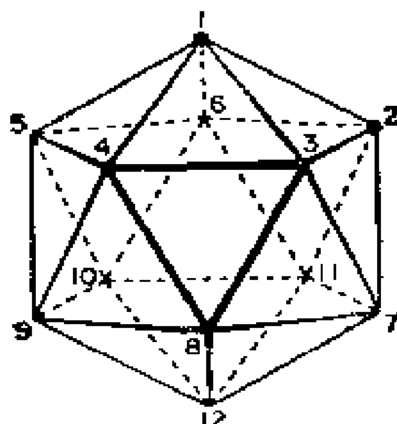


图4.62 碳硼烷 1,2-二碳杂十二硼烷（12），虚线代表碳原子

实例：1,2-二碳杂十二硼烷（12），$B_{10}C_2H_{12}$，可有三种异构体，它表示1,2-异构体（碳原子的位置）。这个三角形多面体的结构具有通式 $B_{n-2}C_2H_n$。

4.63 氢过氧化物 Hydroperoxide ROOH

烃中氢原子被—OOH基置换的化合物。

实例：叔丁基氢过氧化物（见下图）。OOH 基叫氢过氧基。所以含该基团的化合物可按取代命名法命名。故这个化合物也可称2-氢过氧基-2-甲基丙烷。

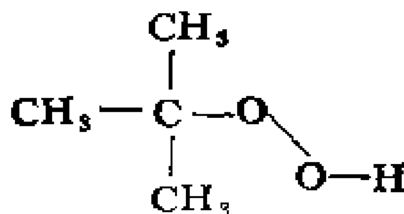


图4.63 叔丁基过氧氢（2-氢过氧基-2-甲基丙烷）

4.64 过酸 Peracides RCO_3H

在羰基碳原子与羟基氧原子间插入一个氧原子的羧酸。

实例：

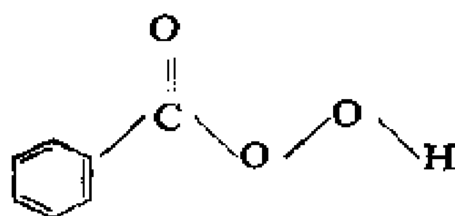
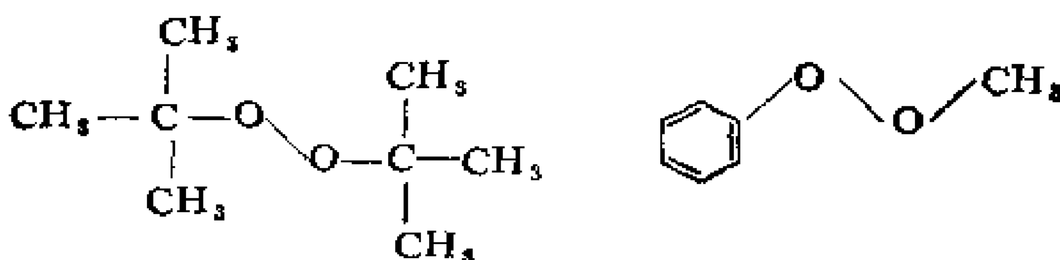


图4.64 过氧苯甲酸（过苯甲酸）

4.65 二取代过氧化物 Disubstituted Peroxide ROOR

氢过氧化物中，—OOH 上的氢原子被另一R 基取代的化合物。

实例：二叔丁基过氧化物（见下图 *a*），当两R基不同时，过酸优先选用取代命名法，即作为母体的二氧衍生物。为此下图(*b*)为甲基二氧基苯。



(*a*) 二叔丁基过氧化物 (*b*) 甲基二氧基苯

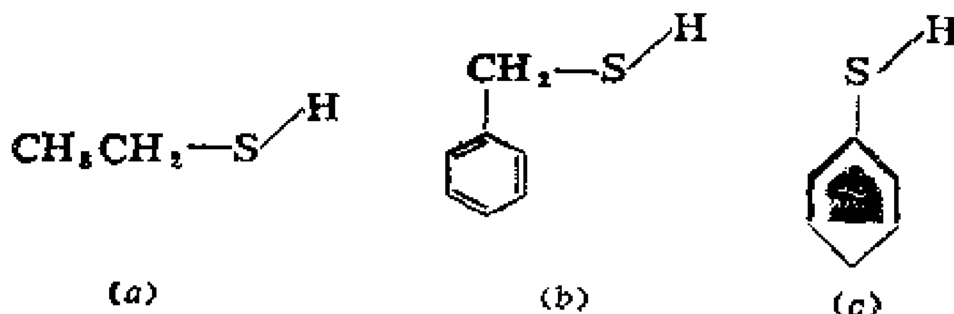
图4.65

4.66 硫醇 Thiols RSH（略）

4.67 硫醇 Thioalcohols RSH(R = Alkyl)

烃中氢原子被巯基(—SH)取代的化合物；R 基可为烷基或环烷基。

实例：



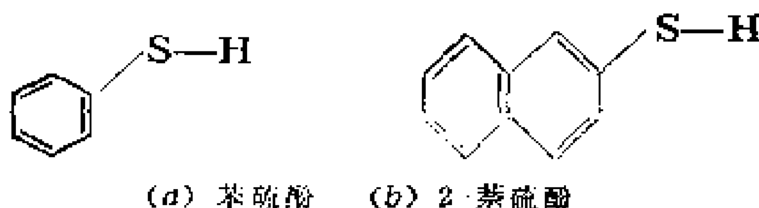
(*a*) 乙硫醇 (*b*) 苯甲硫醇 (*c*) 环己硫醇

图4.67

4.68 硫酚 Thiophenols RSH (R = Aryl)

R基为芳基，即—SH基直接与芳环相连的化合物。

实例：



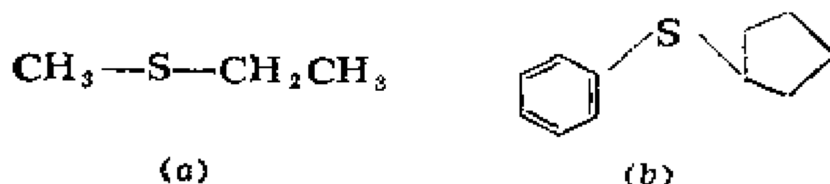
(a) 苯硫酚 (b) 2-萘硫酚

图4.68

4.69 硫醚 Sulfides RSR

烃中氢原子被—SR基团取代，或是硫原子插入烃中碳-碳键中的化合物。

实例：甲基乙基硫醚（见下图 a）和环戊基苯基硫醚（见下图 b）也称环戊硫基苯。



(a) 甲基乙基硫醚 (b) 环戊基苯基硫醚

图4.69

4.70 亚砜 Sulfoxides $R_2S(O)$ ($R_2S^+—O^-$)

硫醚的硫原子上连接一个氧原子的化合物。

实例：甲基乙基亚砜（见下图）也称甲基亚硫酰基乙烷。词头"烷基硫代"、"烷基亚硫酰"分别代表R—S—和$R—S^+—O^-$，象共振结构所表示的，硫-氧键是部分双键，在早期文献中 -S(O)- 基称为亚硫酰基，而$SOCl_2$至今仍称为亚硫酰氯。

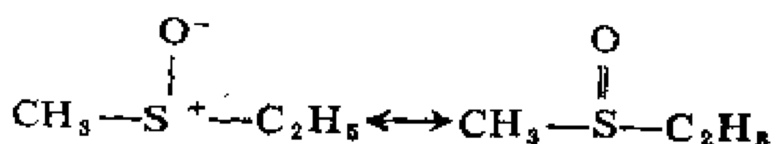


图4.70 甲基乙基亚砜（甲基亚硫酰基乙烷）

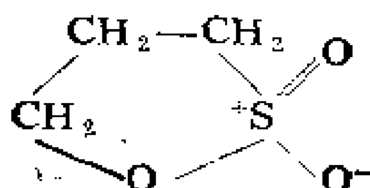
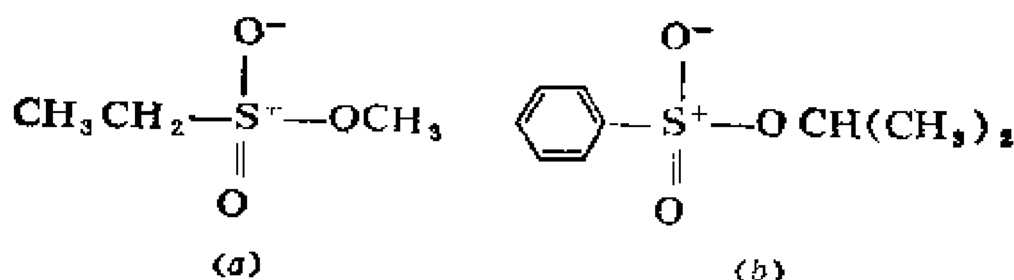


图4.73 γ-羟基磺酸内酯

4.74 磺酸酯 Sulfonic Esters RSO_2OR

磺酸的酯类。

实例：



(a) 乙烷磺酸甲酯 (b) 苯磺酸异丙酯

图4.74

4.75 硫酸酯 Sulfate Esters $(RO)_2SO_2$

硫酸的酯类。

实例：

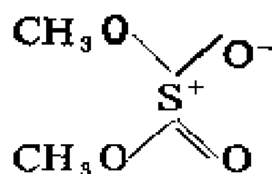


图4.75 硫酸二甲酯

4.76 硫酸氢酯 Bisulfate Esters $ROSO_2OH$

硫酸的单酯。

实例：

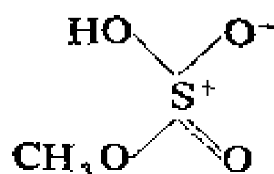


图4.76 硫酸氢甲酯

4.77 亚磺酸 Sulfinic Acid RS(O)OH

烃中氢原子被亚磺基（$-SO_2H$）置换的化合物。

实例：

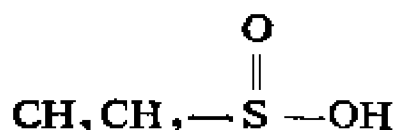


图4.77 乙烷亚磺酸

OH基被卤素取代得到亚磺酰卤，RS(O)X。

4.78 亚磺酸酯 Sulfinic Esters RS(O)OR

实例：

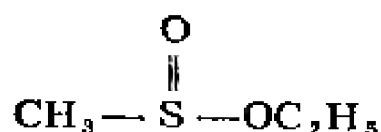


图4.78 甲烷亚磺酸乙酯

4.79 次磺酸 Sulfenic Acid RSOH

烃中氢原子被次磺基—SOH取代的化合物。

实例：



图4.79 丁烷次磺酸

其羟基被卤素取代得到次磺酰卤，RSX。

4.80 次磺酸酯 Sulfenic Esters RSOR

次磺酸的酯类。

实例：



图4.80 丙烷次磺酸甲酯

4.81 硫代羧酸 Thiocarboxylic Acid RC(S)OH或RC(O)SH

羧酸中羧基之任一氧原子被硫取代的化合物。

4.82 硫代*S*-酸（硫羟酸） Thioic s-Acid RC(O)SH

羧酸中羟基之氧被硫取代的化合物。

实例：

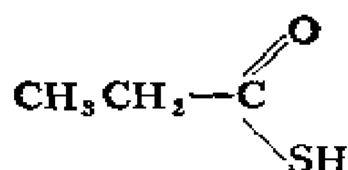


图4.82 丙硫代*S*-酸

4.83 硫代酸S-酯 Thioic S-Esters RC(O)SR

硫代*S*-酸的酯类（硫羟酸酯）。

实例：

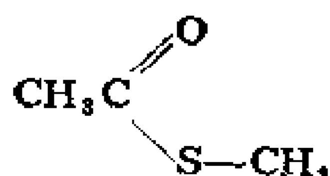
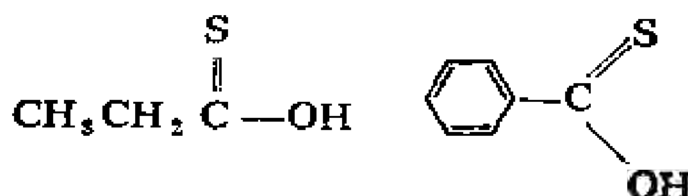


图4.83 乙硫代酸*S*-甲酯

4.84 硫代*O*-酸（硫羰酸） Thioic o-Acid RC(S)OH

羧基中羰基氧被硫取代的化合物。

实例：



(*a*)　　　　(*b*)

(*a*) 丙硫代*O*-酸 (*b*) 苯甲硫代O-酸

图4.84

4.85 硫代酸O-酯（硫羰酸酯） Thioic O-Esters RC(S)OR

硫代O-酸的酯类。

实例：

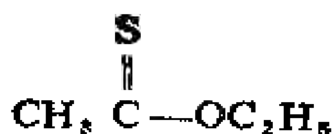
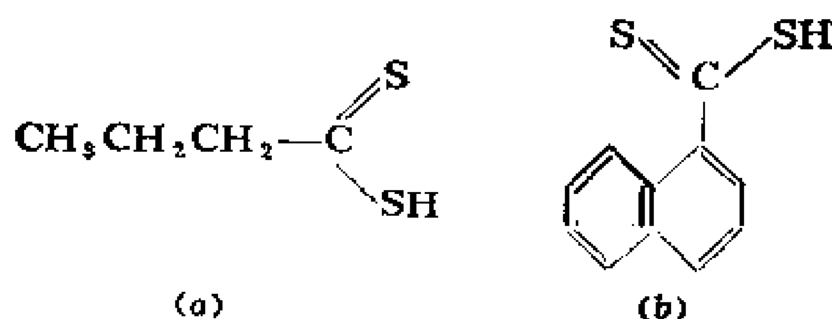


图4.85 乙硫代酸O-乙酯

4.86 二硫代酸 Dithioic Acids RCSSH

羧基中两个氧原子全被硫取代的化合物。

实例：



(a) (b)

(a) 丁二硫代酸 (b) 1-萘羧二硫代酸（二硫代-2-萘甲酸）

图4.86

4.87 二硫代羧酸酯 Dithioic Esters RCSSR

二硫代羧酸的酯类。

实例：

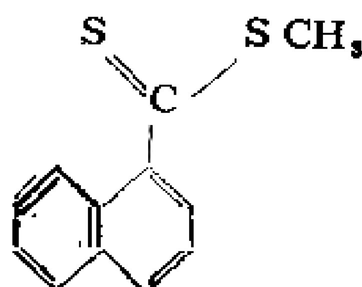
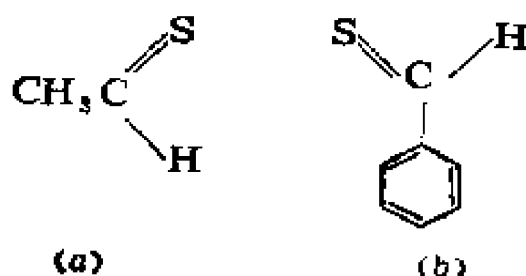


图4.87 1-萘羧二硫代酸甲酯

4.88 硫醛 Thioaldehydes RCHS

硫取代羰基氧的醛类。它总是以二聚体或三聚体形式存在。

实例：



(a) (b)

(a) 乙硫醛 (b) 苯甲硫醛

图4.88

较老的名称硫代乙醛已为 IUPAC 废除。

4.89 硫酮 Thioketones RCSR

羰基氧被硫取代的酮类。它常以二聚体或三聚体形式存在。

实例：

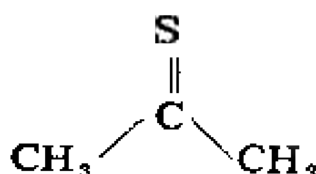


图4.89 2-丙硫酮。也可称二甲基硫酮，但"thioacetone"这个名字未被IUPAC批准。

4.90 硫氰酸酯 Thiocyanates RSCN

烃中氢原子被硫氰基（—SCN）取代的化合物。

实例：

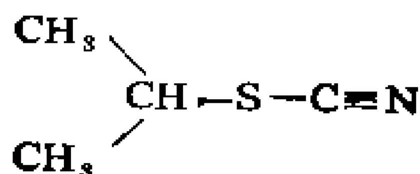


图4.90 2-硫氰基丙烷

4.91 异硫氰酸酯 Isothiocyanates RNCS

烃中的氢原子被异硫氰基 —N=C=S 取代的化合物。

实例：

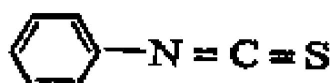
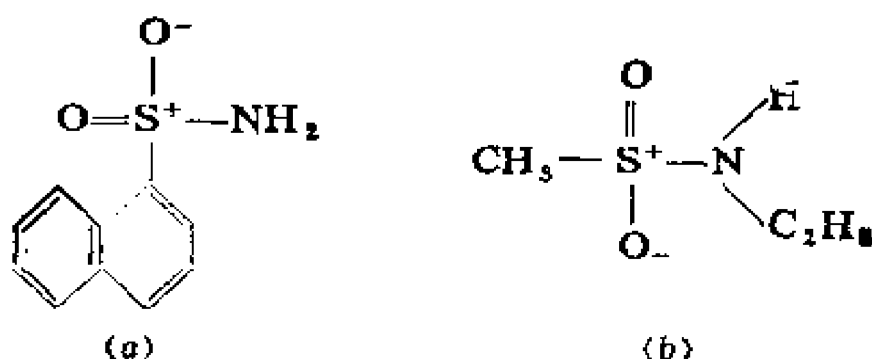


图4.91 异硫氰基苯

4.92 磺酰胺 Sulfonamides RSO_2NH_2

磺酸的酰胺。

实例：



(*a*) 1-萘磺酰胺 (*b*) N-乙基甲磺酰胺

图4.92

4.93 亚磺酰胺 Sulfinamides $RS(O)NH_2$

亚磺酸的酰胺。

实例：



图4.93 2-丙亚磺酰胺

4.94 次磺酰胺 Sulfenamides $RSNH_2$

次磺酸的酰胺。

实例：



图4.94 乙次磺酰胺

4.95 硫代酰卤 Thioyl Halides RCSN

酰卤中的羰基氧被硫取代的化合物。

实例：

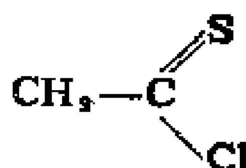
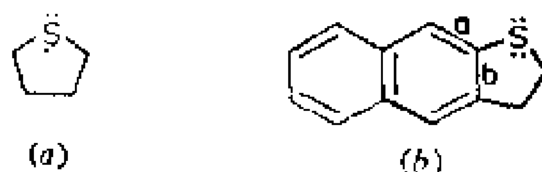


图4.95 乙硫酰氯

4.96 含硫杂环 Sulfur Heterocyclics

成环原子中含一个或多个硫原子的化合物。

实例：这类化合物有数百种，通常按取代命名系统命名：硫杂环戊烷（见下图 *a*）；1-硫杂环戊烷〔*b*〕萘。后一化合物名称中方括号内的字母表示与硫杂环戊烷环稠合的萘环上的边，各边编号是开始于母体烃1～2位之间的边 *a*，然后按顺时针方向编其余的边号。



(*a*) 硫杂环戊烷 (*b*) 1-硫杂环戊烷[b]萘

图4.96

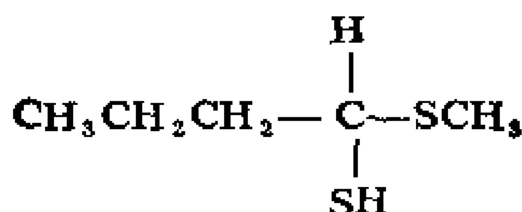


图4.98 1-（甲硫基）-1-丁硫醇

4.99 硫代缩醛 Thioacetals $RCH(SR)_2$

醛中氧原子被两个烷硫基或芳硫基置换的化合物。当H为R时，化合物是硫代缩酮。

实例：

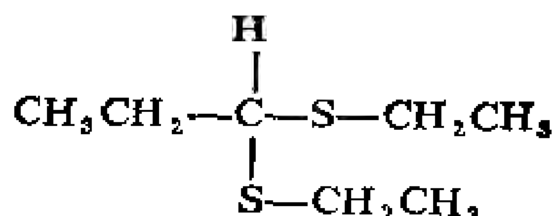


图4.99 1,1-双（乙硫基）丙烷

4.100 硫烷 Sulfuranes R_4S

中性，四配价的有机硫化物。

实例：

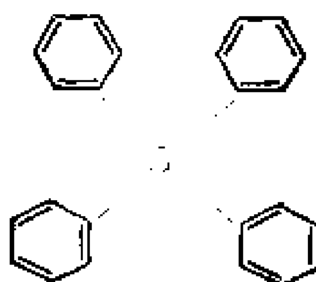


图4.100 四苯基硫烷 Ph_4S

4.101 有机磷化合物 Orgaphosphorus Compounds

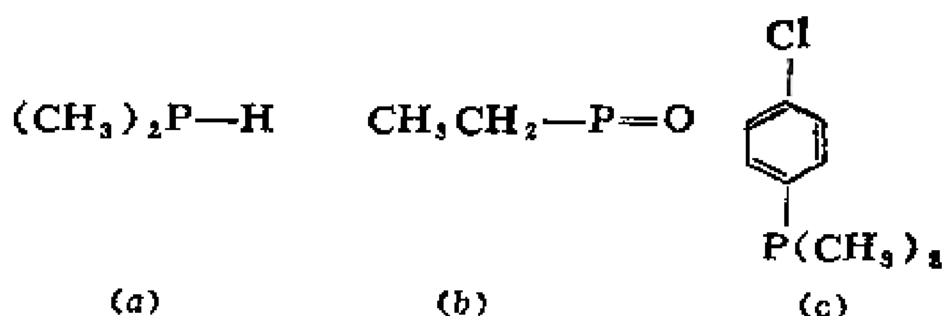
至少有一个磷原子与一个碳原子相连的有机磷化物。这类化合物已知有100,000种以上。有一套七卷系列专著详尽地介绍了这类化合物。

4.102 膦化物 Phosphines RPH_2, R_2PH, R_3P 和RPO

磷化氢中一个或多个氢原子被R基团置换或RPH_2中二个

氢原子被一个氧原子置换的化合物。

实例：



(a) 二甲基膦 (b) 乙氧膦（氧化乙基膦） (c) 1-氯-4-二甲膦基苯

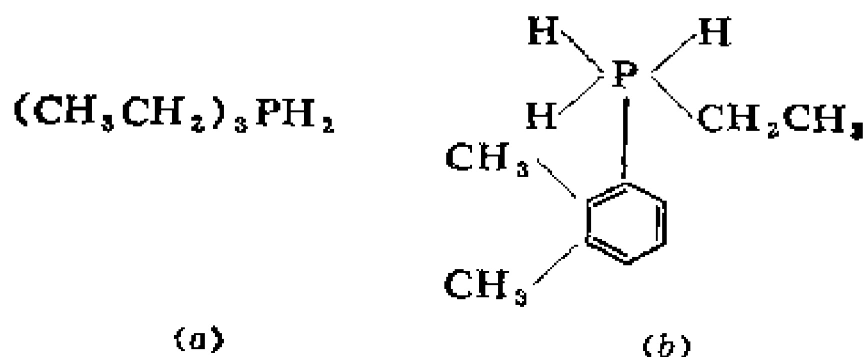
图4.102

当H_2P—作为取代基时，其词头名称为膦基，如上图 (c)。

4.103 正膦烷（磷烷）Phosphoranes R_5P

正膦烷中一个或多个氢原子被R 基团取代的化合物。

实例：



(a) 三乙基正膦烷 (b) 2,3-二甲基-1-乙基正膦基苯

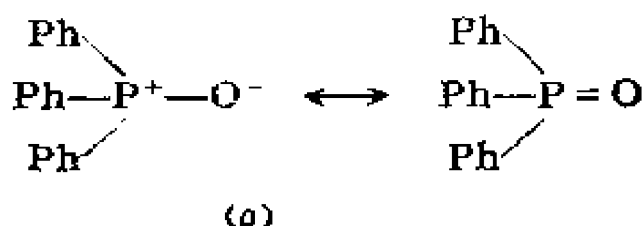
图4.103

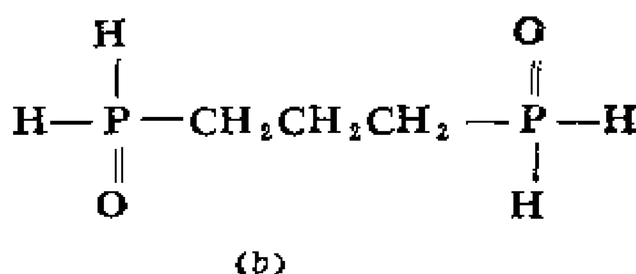
当 H_4P—作为取代基时，其通用词头名称为正膦基，如上图(b)。

4.104 氧化膦 Phosphine Oxides $RPH_2(O)$，$R_2PH(O)$ 和 R_3PO

氧原子与膦中磷原子结合的化合物。

实例：





(a) 三苯氧膦（氧化三苯基膦） (b) 1,3-亚丙基双氧膦

图4.104

4.105 亚胺膦 Phosphine imides R_3PNH

类似氧化膦，但连接于磷原子上的是亚氨基（=NH）而不是氧。

实例：

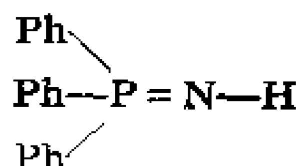


图4.105 *P,P,P*-三苯亚胺膦

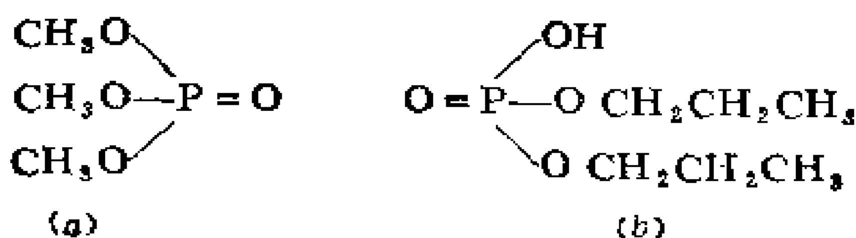
4.106 有机磷酸 Organophosphorus acids

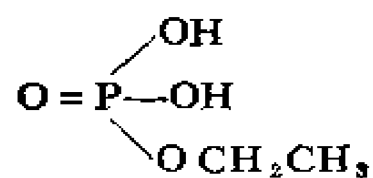
一个或多个羟基与磷原子相连的有机磷化合物。

4.107 磷酸酯 Phosphates$(RO)_3PO$

磷酸 $P(O)(OH)_3$（也称正磷酸）中一个（或多个）氢原子被 R 基取代的衍生物。

实例：





(*c*)

(*a*) 磷酸三甲酯 (*b*) 磷酸氢二正丙酯 (*c*) 磷酸二氢乙酯

次膦酸中与磷原子相连的一个氢原子被 R—取代的化合物。

实例：

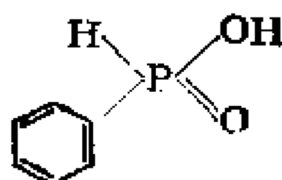


图4.112 苯基次膦酸

4.113 二烷基或二芳基次膦酸 Dialkyl 或 Diaryl Phosphinic Acids $R_2P(O)(OH)$

次膦酸中与磷原子相连的一个氢原子被 R—基取代的化合物。

实例：

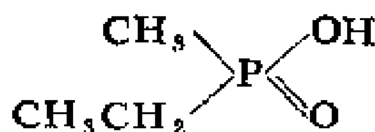


图4.113 乙基甲基次膦酸

4.114 三价膦酸 Phosphinous Acid H_2POH

三配价的一元膦酸。

4.115 二烷基或二芳基三价膦酸 Dialkyl 或 Diaryl Phosphinous Acids R_2POH

实例：

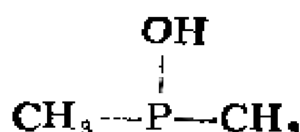
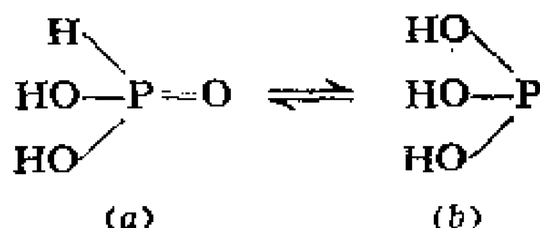


图4.115 二甲基三价膦酸

4.116 膦酸 Phosphonic Acid $HP(O)(OH)_2$

是四配价的膦酸。与三配价的亚磷酸处于平衡中。



(*a*) 四配价磷酸 (*b*) 三配价亚磷酸

图4.116

4.117 烷基或芳基膦酸 Alkyl 或 Aryl Phosphonic Acids $RP(O)(OH)_2$



实例:

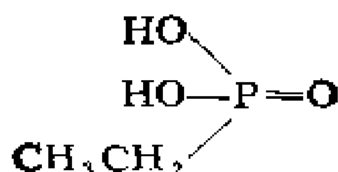


图4.117 乙基膦酸

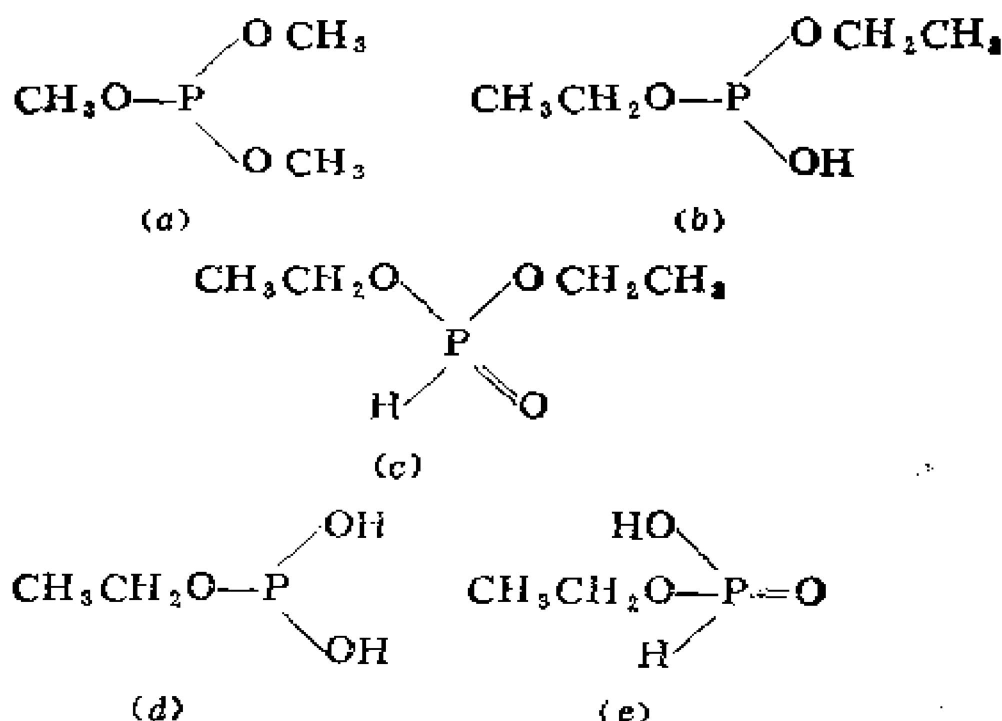
4.118 亚磷酸 Phosphorous Acid $P(OH)_3$

具有三个连于磷原子上的羟基的三配价磷酸。它与四配价的膦酸处于平衡之中。

4.119 亚磷酸酯 Phosphites $(RO)_3P$

亚磷酸的衍生物。三烷基或三芳基亚磷酸酯是 $P(OH)_3$ 中三个氢原子被—R 基取代的化合物。二烷基亚磷酸酯用一个四配价的$HP(O)(OR)_2$表示更为合适。而亚磷酸单酯是一元四配价的酸（膦酸结构）$HP(O)(OR)(OH)$。

实例：亚磷酸三甲酯（见下图 *a*），如果二烷基亚磷酸酯一般与磷酸相应，则会有下图 (*b*) 结构，称亚磷酸氢二乙酯。实际上亚磷酸二乙酯具有下图 (*c*) 结构，是膦酸的二酯，如果将亚磷酸单酯与亚磷酸关联起来，则会有结构$ROP(OH)_2$，例如亚磷酸二氢乙酯（见下图 *d*），实际上该化合物具有下图 (*e*) 所示结构，是膦酸的单酯。



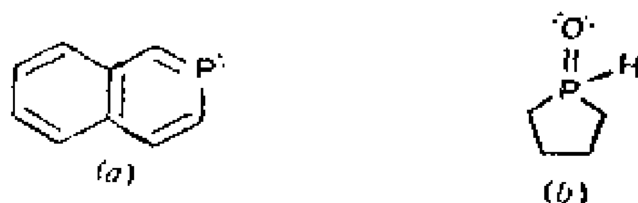
(a) 亚磷酸三甲酯 (b) 亚磷酸氢二乙酯 (c) 亚磷酸二乙酯
(d) 亚磷酸二氢乙酯 (e) 膦酸单乙酯

图4.119

4.120 含磷杂环化合物 Heterocyclic Phosphorus Compounds

磷原子是有机环系中成员的化合物。

实例：



(a) 2-磷杂萘 (b) 1-磷杂环戊烷-1-氧化物

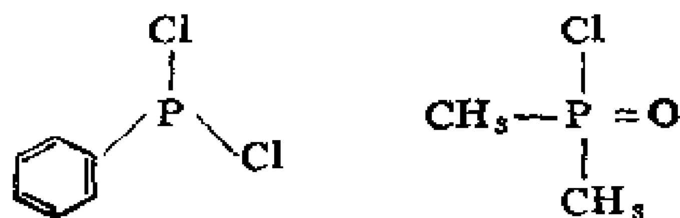
图4.120

4.121 卤磷化合物 Halophosphorus Compounds

卤素与磷原子相连的有机磷化物。

实例：苯基亚磷二氯化物（见下图 a），更通常称该化合物为苯基二氯膦。但当一个或多个卤原子与不带OH或OR基团的

磷原子相连时，一般以酰卤命名之。在此例中，相应的酸是苯基亚膦酸Ph P(OH)₂。下图(b)则为二甲基次膦酰氯。



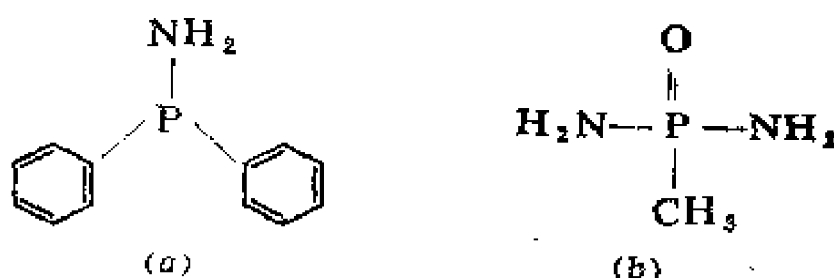
(a)) 苯基二氯膦 (b) 二甲基次膦酰氯

图4.121

4.122 有机磷酰胺 Organophosphorus Acid Amides

一个或多个氨基与磷原子结合的有机磷化物。

实例：



(a) P,P-二苯基三价膦酰胺（氨基二苯基膦） (b) P-甲基膦酰二胺

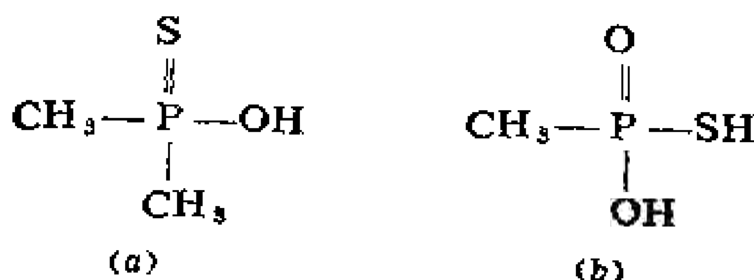
图4.122

P,P-二苯基三价膦酰胺也称氨基二苯基膦，但根据$(Ph)_2P—OH$而来，最好叫做二苯基三配价磷酸。

4.123 硫代有机膦酸 Organophosphorus Thioacids

一个或多个硫原子连接于磷原子上的有机膦酸和酯类。

实例：



(a) 二甲基硫代膦O-酸 (b) 甲基硫代膦酰基S-酸

图4.123

4.124 鏻盐 Phosphonium Salts $R_4P^+X^-$

四配价的磷阳离子。

实例：

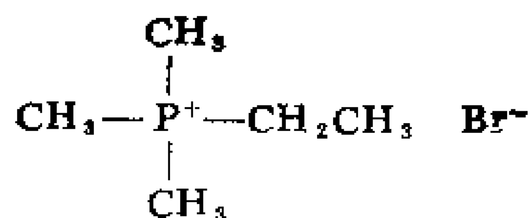


图4.124 溴化乙基三甲基鏻

中外人名对照表

Hantzsh-Widman	汉栖—魏德曼
Raoult, F. M.	拉乌尔
Schiff, H.	希夫

第五章　立体化学和构象分析

Stereochemistry and Conformational Analysis

本章目录

5.42 拆分
5.43 对映体纯度
5.44 光学纯度
5.45 对映体超量
5.46 光学收率
5.47 光学稳定性
5.48 非对映体
5.49 同位氢原子
5.50 等价氢原子
5.51 等价基团
5.52 化学等价氢原子或基团
5.53 等价面
5.54 对映异位氢原子
5.55 前手性氢原子
5.56 对映异位基团
5.57 对映异位面
5.58 非对映异位氢原子
5.59 非对映异位基团
5.60 非对映异位面
5.61 原子和面的对称性分类（小结）
5.62 *Z*
5.62-1 *E*
5.63 *cis* 顺
5.63-1 *trans* 反
5.64 *r*（对照基团）
5.65 *syn* 顺
5.65-1 *anti* 反
5.66 几何异构体
5.67 *exo* 外向（外型）
5.67-1 *endo* 内向（内型）
5.68 α-构型
5.68-1 β-构型
5.68-2 ξ-
5.69 *meso* 内消旋体
5.70 *erythro* 赤型
5.71 *threo* 苏型
5.72 差向异构体
5.73 差向异构化
5.74 异头物
5.75 变旋作用
5.76 假不对称中心
5.77 立体专一反应
5.78 立体选择反应
5.79 区域选择反应
5.80 区域专一反应
5.81 不对称诱导
5.82 不对称合成
5.83 Fischer投影式
5.84 张力
5.85 键伸缩张力
5.86 角张力
5.87 空间张力
5.88 构象（构象异构体，构象体）
5.89 旋转体
5.90 构象转化体
5.91 *gem* 偕
5.92 *vic* 连
5.93 二面角
5.94 重叠式构象
5.94-1 交叉式构象
5.95 全重叠式构象
5.95-1 邻位交叉式构象

5.01 立体化学 Stereochemistry

阐明分子中原子间的立体（三维空间）关系及其对物理性质和化学反应的影响。

5.02 异构体 Isomers

分子式（原子的种类和数目）相同，但原子排列不同的两种或多种分子。有三种主要类型：结构异构体、立体异构体和构象异构体。

5.03 结构异构体 Structural Isomers

分子式相同，但原子排列顺序和连接方式不同的分子。

实例：乙醇（CH_3CH_2OH）和甲醚（CH_3OCH_3）是结构异构体。

5.04 构造异构体 Constitutional Isomers

与结构异构体同义。

5.05 位置异构体 Positional Isomers

差别仅在于取代基或官能团连接位置不同的结构异构体。

实例：1-氯丙烷（$CH_3CH_2CH_2Cl$）和2-氯丙烷（CH_3—

$CHClCH_3$）。

5.06 互变异构体 Tautomers

通过一个低能垒可以相互转变的不同能量的结构异构体。其异构化作用涉及原子或基团的迁移。

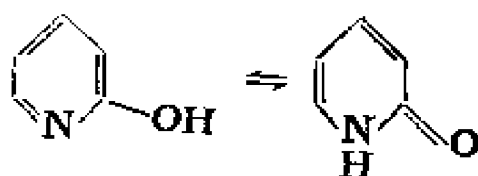
5.07 质子互变异构体 Proton Tautomers

即质子移变的互变异构体（Prototropic Tautomers）。由一个质子迁移而相互转变的不同能量的结构异构体。最常见的通式如下：



$$H—A—B=Y \rightleftharpoons A=B—Y—H$$

实例：酮-烯醇异构化作用（见4.19）是质子移变（质子位置的改变）的一种类型。



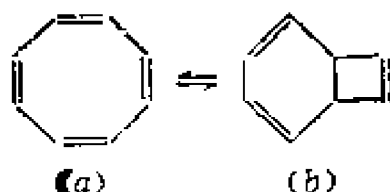
（a）2-羟基吡啶　（b）2-吡啶酮

图5.07 质子移变的互变异构体

5.08 价键互变异构体 Valence Tautomers

通过某些成键电子的重新组合而相互转变的结构异构体或简并化合物。在这种相互转变中伴随有原子位移，但没有原子迁移（在这点上，价键互变异构体不是真正的互变异构体，因此，更确切地应该称做价键异构体）。价键互变异构体是能够分别加以识别的分子，或者是分子结构相同的（即简并化合物），但其中各个原子还是能够分别加以识别的（见5.09）。要注意的是，不要把价键互变异构体与共振结构（见3.36）混淆起来，后者代表同一分子的不同电子排布，而没有原子的位移。

实例：环辛四烯及其双环异构体的相互转变。



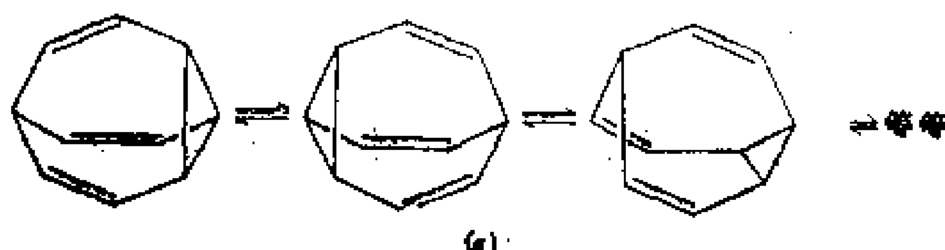
(a) 环辛四烯　(b) 二环[4.2.0]辛-2,4,7-三烯

图5.08　价键互变异构体

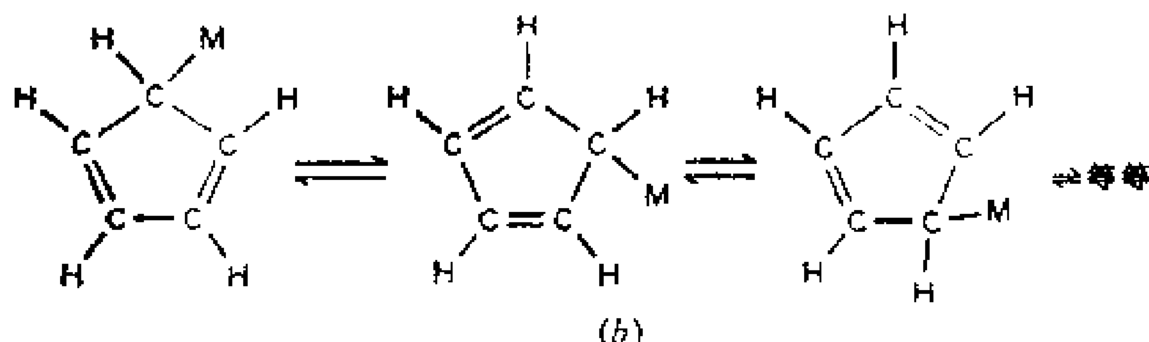
5.09　流动分子　Fluxional Molecules

能发生迅速简并重排的分子，即重排成难以区别的分子。这种重排可以涉及价键的重新组合或原子（或基团）的迁移。

实例：三环化合物——三环[3.3.2.$0^{4,6}$]癸-2，7，9-三烯被称为“瞬烯”（Bullvalene），是因为在抱有怀疑的情况下采纳了提出的结构（下图 a）。如果瞬烯的十个碳原子都逐个加以标记，那么已经算出，该标记了的化合物将会有1,209,600种结构！瞬烯是简并价键互变异构的一个例子。由σ键结合的环戊二烯金属化合物的流动性尽管涉及原子的迁移，但因为所有结构都是简并的，所以不认为这种流动性是互变异构现象的一种类型。用核磁共振（nmr）波谱最容易确证流动性的存在。在考察互变分子体系时，电子波谱和振动波谱的探针检测出许多“瞬时结构”，而在近室温时，由nmr所揭示的结构通常是“时间平均结构”，因为与其它一些类型的波谱不同，nmr的跃迁时间与快速的化学变化相比是较长的。尽管流动分子的nmr谱随温度变化而变化，但只要充分冷却，获得一“极限波谱”通常是可能的。此时，分子已被冻结成“瞬时结构”，它相应于下图（a）或（b）所示的任一种难以区分的流动结构。



(a)



(a) 瞬烯 (b) σ键结合的金属环戊二烯

图5.09 流动分子

5.10 烯丙型异构体 Allylic Isomers

由烯丙基重排产生的异构体。由于它在有机化学中相当普遍，所以单独列出加以讨论。

实例：如下图。通常，这类重排是经离域的离子或自由基中间体发生的。按共振论，其离子中间体写如下图（b）的形式。在烯丙基一端的X的离去，到它再返回烯丙基的另一端，就构成了重排的全过程（下图a→c）。烯丙型异构起因于1,3-重排（见10.105）。

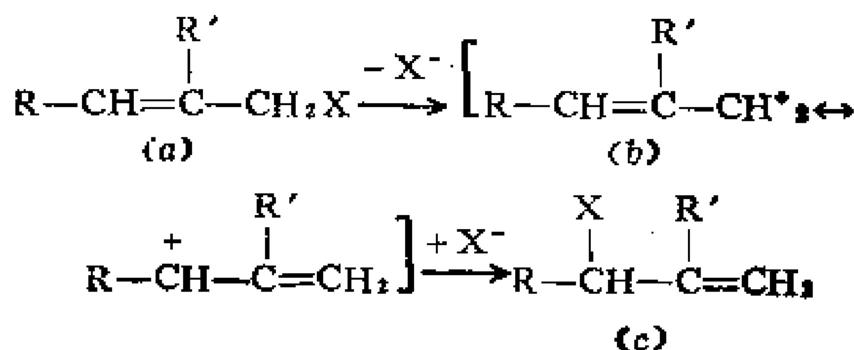


图5.10 烯丙基卤的重排

5.11 构型 Configuration

分子中原子间固定的相对空间排列。

5.12 立体异构体 Stereoisomers

又称立体化学异构体（Stereochemical Isomers）。是分子结构（原子和键的排列顺序）相同，但构型（这些原子的固定的相对空间排列）不同的分子，因此是不能重合的。每种立体异构

体都有唯一一种构型，若要转变成另一种不同的构型，只能用化学方法（即键的断裂和形成）。立体异构体可分为两类：对映异构体和非对映异构体。

5.13　构型异构体　Configurational Isomers

与立体异构体同义。

5.14　对映异构体　Enantiomers, Enantiomorphs

具有实物及其不能重合的镜像关系的两种分子。

实例：对映异构体总是成对的出现。下图所示的一对异构体，在对称条件下，具有相同的理化性质。而含有任何阶次交替对称转轴的分子〔例如S_1（对称面）或S_2（对称中心），见1.07〕则具有能重合的镜像，因此没有对映异构体。

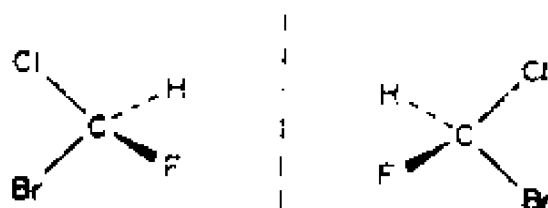


图5.14　对映异构体

5.15　手性的　Chiral

具有不能重合的镜像的〔即非对称的（见1.19）或不对称的（见1.20）〕。一对对映异构体中的每一种异构体都是手性的。

5.16　非手性的　Achiral

没有不能重合的镜像的。既不是非对称的，也不是不对称的，而是对称的。

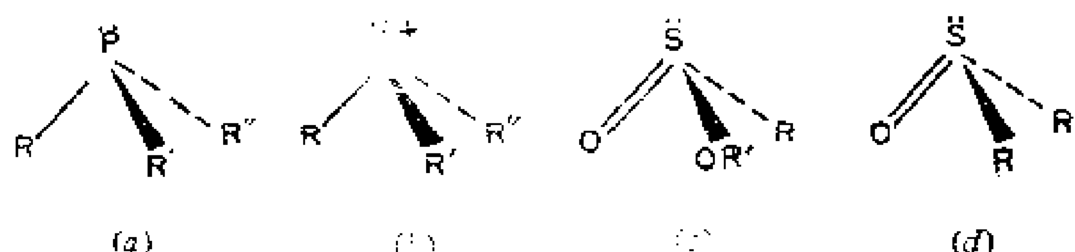
5.17　手性中心　Chiral Center

连接着四个不同原子或基团的四面体型原子。对第三周期的元素来说，其未共用电子对可以算作一个基团。手性中心常标以星号（*）。

实例：图5.14中每个对映异构体的碳原子就是一个手性中

心。

第三周期的元素，如磷和硫，当连有三个不同原子或基团时，呈三棱锥构型，故具非对称性，可以拆分成旋光性的对映体。



(a) 膦　(b) 锍离子　(c) 亚磺酸酯　(d) 亚砜

图5.17　含未共用电子对的手性中心的化合物（通式）

5.18　不对称中心　Asymmetric Center

与手性中心同义。

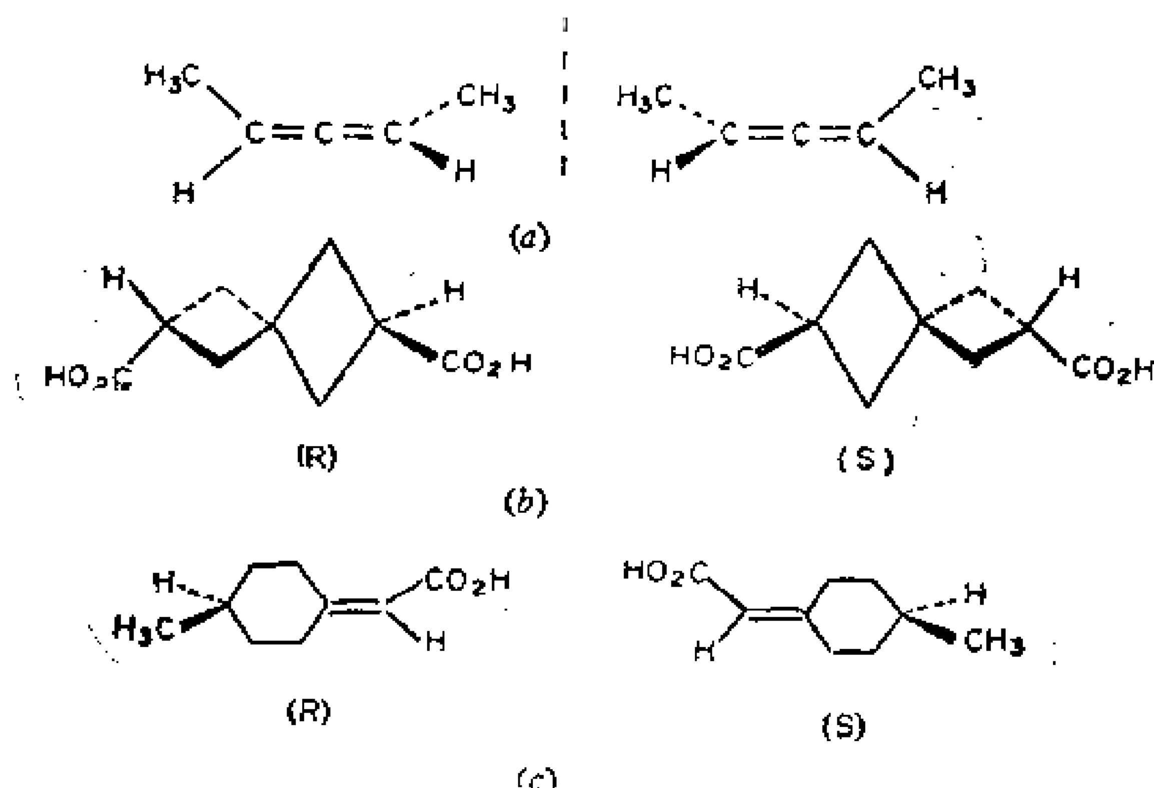
5.19　不对称组合　Dissymmetric Grouping

能导致分子成为非对称（见1.19）或不对称（见1.20）的原子排布。因此，是手性分子，但缺乏一个具体的手性中心。一种常见类型是具有手性轴（见5.19-1）的分子，另有一些因其它原因整个分子具不对称性

5.19-1 手性轴 chiral Axis

分子的手性是由若干原子组成的轴状结构，配之以非对称的取代而引起的，这样的轴状结构称之为手性轴。

实例：联苯型的见5.103。丙二烯型如下图。



(a) 1,3-二甲基丙二烯　(b) 螺[3.3]庚烷-2,6-二羧酸
(c) (4-甲基亚环己基) 乙酸

图5.19-1 含手性轴的化合物

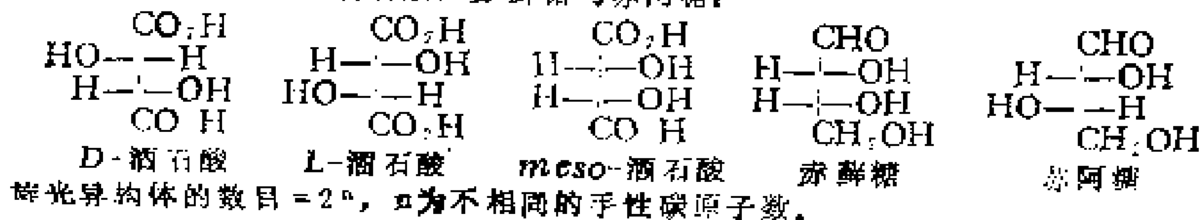
由图可见，分子中都不含手性碳原子，轴两端分别连有不同的基团，且在互相垂直的平面内，所以为非对称或不对称分子，具光学活性。

5.20 旋光异构体 Optical Isomers

与对映异构体同义*。

---

* 编译者注：通常把对映异构体与其非对映异构体也称做旋光异构体。例如，D-或L-酒石酸与*meso*-酒石酸；赤藓糖与苏阿糖：



旋光异构体的数目$=2^n$，n为不相同的手性碳原子数。

5.21 旋光对映体 Optical Antipodes

与对映异构体同义。

5.22 平面偏振光 Plane-Polarized Light

电矢量（E）在单一平面内振动的电磁波。

实例：

电场（E）

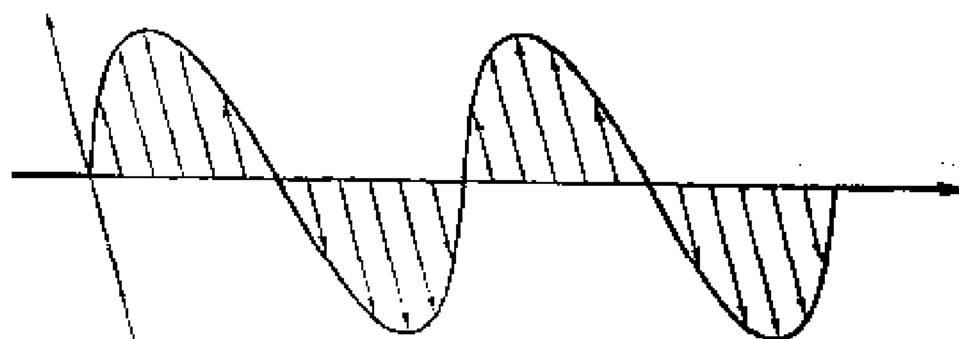


图5.22 平面偏振光的电矢量

5.23 光学活性 Optical Activity

当平面偏振光作用于对映异构体分子时，这种分子能使偏振面发生旋转的性质。这样的分子（和由这类分子组成的化合物），被认为具有光学活性。尽管只有平面偏振光照射手性分子时才会呈现光学活性，然而“光学活性”和“手性”这两个词还是经常混用。

5.24 旋光度，α Optical Rotation，α

当平面偏振光通过光学活性物质的检品时，偏振面被旋转的角度。

实例：见下图。此例中角α等于－40°。

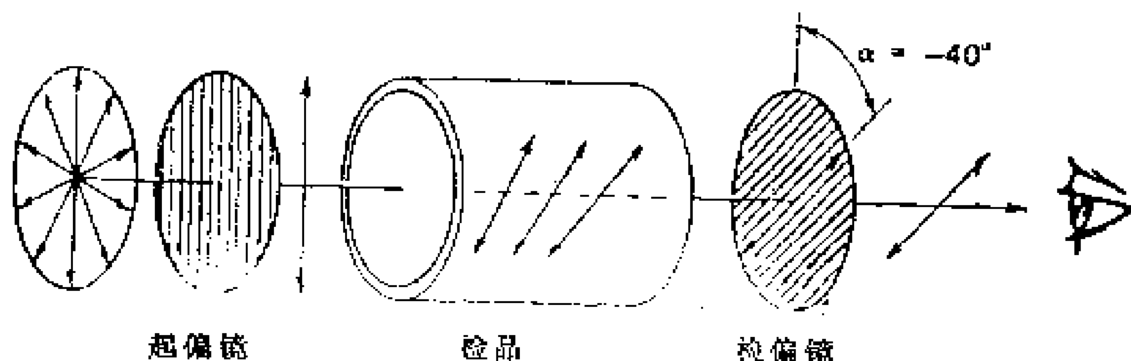


图5.24 旋光仪中偏振光振动平面的旋转

5.25 旋光率,〔α〕 Specific Rotation,〔α〕

旋光率又称比旋，或比旋光度，即光学活性物质在单位厚度和单位浓度下的旋光度。比旋〔α〕与旋光度α的关系如下式：

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

其中 t 温度（℃）

λ 平面偏振光的波长，经常用钠光D线（5893Å）

l 样品池长度的分米数

c 样品浓度，克·毫升$^{-1}$

若被测物质是纯液体，则按下式计算：

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

其中 d 为液体的密度，克·毫升$^{-1}$。

比旋〔α〕的大小和符号是以上变量和溶剂本性的函数。在已知一组条件下，对映异构体的〔α〕大小相等，符号相反，其值只与本身的结构有关。所以，比旋〔α〕是旋光性物质特有的物理常数。

5.26 旋光仪 Polarimeter

测定旋光度的仪器。示意图见图5.24。

5.27 (+)-对映体 (+)-Enantiomer

当我们如图5.24中所指方向观测时，使偏振光振动平面按顺时针方向旋转的对映异构体。

5.27-1 (-)-对映体 (-)-Enantiomer

当我们如图5.24中所指方向观测时，使偏振光振动平面按逆时针方向旋转的对映异构体。

5.28 d 右旋 (Dextrorotatory)

与（+）同义。

5.28-1 l 左旋 (Levorotatory)

与（-）同义。

先顺序递降，以逆时针方向排列的手性中心的构型。

实例：下图（*b*）。

对于具有手性轴的分子，其（R）或（S）构型按下列方法判定：当我们沿着手性轴观察分子时，在前面的较优基团定为1，次优基团定为2，在后面的较优基团定为3，次优基团定为4。然后考查由1→2→3的途径，若为顺时针走向则为（R），逆时针走向则为（S）。1，3-二甲基丙二烯对映体（图5.19-1 *a*）的构型如下图（*c*）。

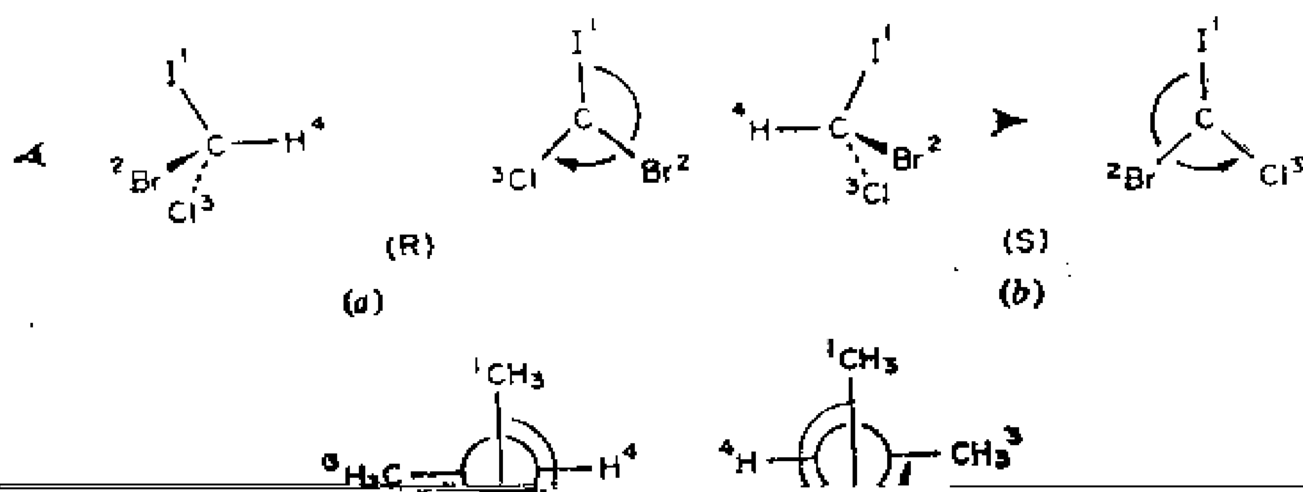


图5.31 几个手性中心的绝对构型

5.32 相对构型 Relative Configuration

两个手性分子的构型间的相互关系称为相对构型。两个手性分子在不断裂与手性中心相连的价键的条件下，如果用化学方法可以相互转变（至少在原则上），那么就说这两种分子具有相同的相对构型，而与它们实际的旋光方向和绝对构型（*R*）及（*S*）无关。

实例：（－）-2-甲基-1-丁醇氧化成（＋）-2-甲基丁酸（下图），因为没有断裂与手性中心相连的价键，所以这两种分子的手性中心必定具有相同的相对构型，尽管人们可以不知道它们的绝对构型。

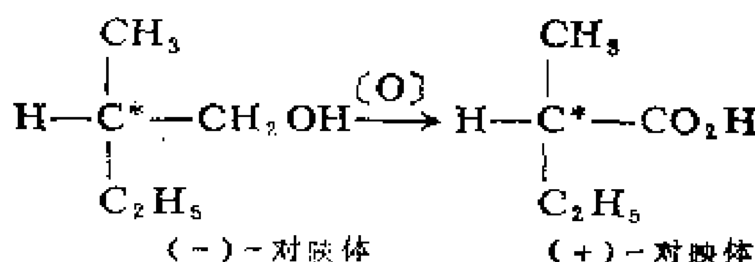
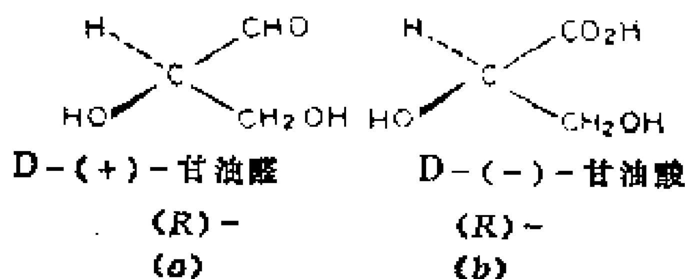


图5.32 相对构型的保留

5.33 D

具有与（＋）－甘油醛相同的相对构型。

实例：人为规定（＋）－甘油醛的构型为D〔现在已知其绝对构型为（*R*）〕。当转变为甘油酸时，因为与手性中心相连的化学键并未断裂，所以甘油酸的相对构型也是D。



D－（＋）－甘油醛　　D－（－）－甘油酸

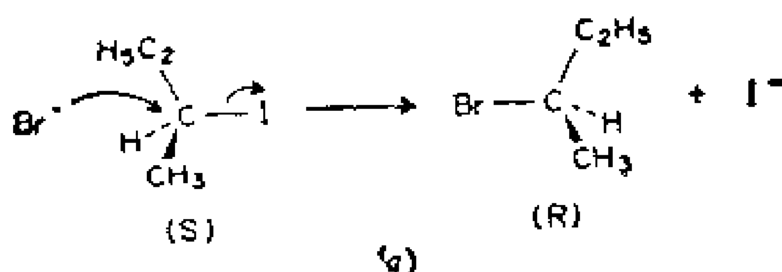
（*R*）－　　（*R*）－

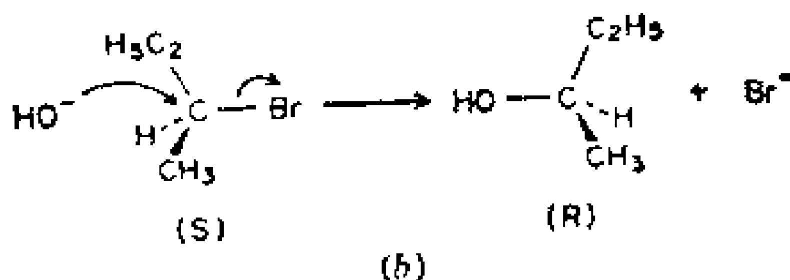
（*a*）　　（*b*）

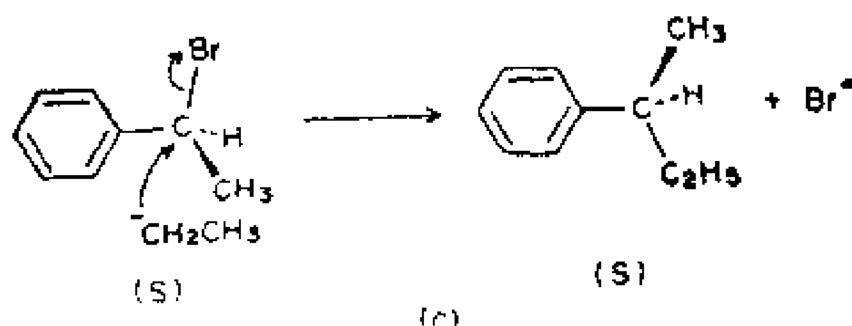
图5.33 D 构型的排布

5.33-1 L

与（－）－甘油醛的相对构型相同的化合物为L型。从历史







(a, b) 绝对构型改变　(c) 绝对构型不变

图5.34　相对构型的转化

5.35　构型保留　Retention of Configuration

一种构型的分子转变成相对构型相同的另一种分子称为构型保留。它与构型转化正好相反。

5.36　外消旋体　Racemic (Racemic Modification)

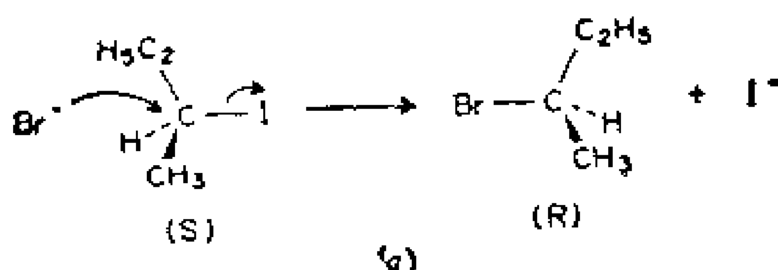
组成为 50:50 的一对对映异构体的通称。这样的混合物的旋光度为零。

5.37　*d*,*l*-对　*d*,*l*-Pair

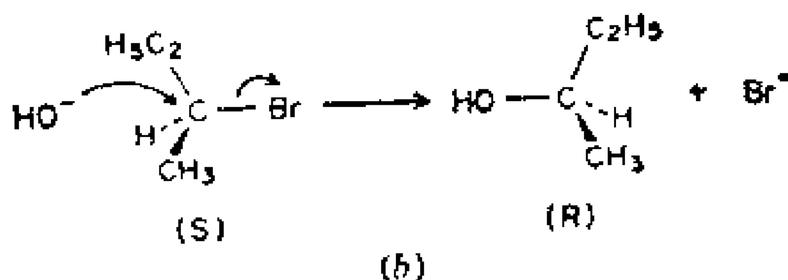
与外消旋体同义。

5.38　密聚体　Conglomerate

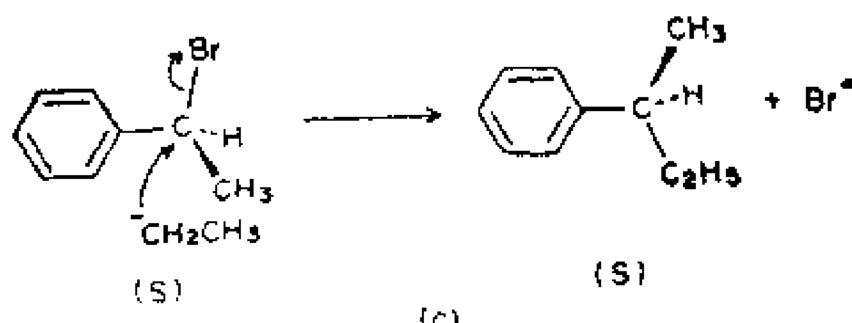
恰好是 50:50 的纯(+)-对映体的结晶和纯(-)-对映体的结晶的混合物，但每个结晶颗粒都是由同一种对映体组成



(a)



(b)



(c)

(a, b) 绝对构型改变　(c) 绝对构型不变

图5.34　相对构型的转化

5.35　构型保留　Retention of Configuration

一种构型的分子转变成相对构型相同的另一种分子称为构型保留。它与构型转化正好相反。

5.36　外消旋体　Racemic (Racemic Modification)

组成为 50:50 的一对对映异构体的通称。这样的混合物的旋光度为零。

5.37　*d*,*l*-对　*d*,*l*-Pair

与外消旋体同义。

5.38　密聚体　Conglomerate

恰好是 50:50 的纯(+)-对映体的结晶和纯(-)-对映体的结晶的混合物，但每个结晶颗粒都是由同一种对映体组成

的。当这两种结晶充分混合后，其混合物的熔点比纯对映体的低，且旋光度为零。加入少量的纯对映体总是使密聚体的熔点升高。密聚体的溶解度较大。

5.39 外消旋混合物 Racemic Mixture

与密聚体同义。

5.40 外消旋物 Racemate

又称外消旋化合物。即每个结晶颗粒都是由相等数目的 d 和 l 分子组成的一种物质。它具有敏锐的熔点，且常常与纯对映体的不同，其它物理性质也与纯对映体的不同，但旋光度为零。向外消旋物中加入少量的纯对映体常常引起熔点下降。

5.41 外消旋化 Racemize

产生外消旋体的过程。

5.42 拆分 Resolution

把外消旋体分离为纯对映体的过程。

5.43 对映体纯度 Enantiomeric Purity

在混合物中一种对映体所占的分数或百分数。外消旋体的对映体纯度是50%d和50%l。

5.44 光学纯度 Optical Purity

在d,l-混合物中，一种对映体超过d,l-对的百分数。光学纯度（OP）与对映体纯度的关系如下式：

$$OP = 2（过量的对映体\%）-100\%$$

实例：任何一个d,l混合物的比旋等于纯对映体的比旋乘光学纯度（以分数表示）。以最大比旋为150°的化合物为例，这些相互关系列于下表中：

对映体纯度	光学纯度（%）	[α](°)
100% *d*	100	+150
75% *d*(25% *l*)	50	+75
50% *d*(50% *l*)	0	0
75% *l*(25% *d*)	50	−75
100% *l*	100	−150

5.45 对映体超量 Enantiomeric Excess

与光学纯度同义。常以%e.e.表示。

5.46 光学收率 Optical Yield

一种纯对映体反应后，不管化学收率如何，所得产物的光学纯度。

实例：如果光学纯的A以100%收率形成外消旋体B，其光学收率是0%；如果由光学纯的A以66%的化学收率产生光学纯的B，其光学收率为100%；如果光学纯的A以50%化学收率产生36%光学纯的B，则其光学收率为36%。

注意：不管上述过程是涉及构型保留，还是构型转化，该定义都是正确的。

5.47 光学稳定性 Optical Stability

在已知的一组条件下，一个纯对映体对于外消旋化抗阻性大小的量度。

5.48 非对映体 Diastereomers (Diastereoisomers)

不是对映体的立体异构体。

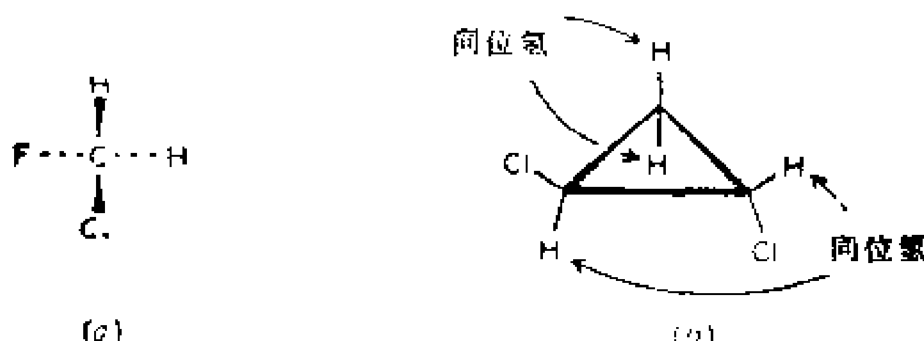
实例：一类重要的实例是图5.31所示的化合物间的关系。(*R*,*S*)-构型的分子是（*R*,*R*)-构型分子的非对映体，（*S*,*S*）构型的分子（未给出）也是（*R*, *S*)-型分子的非对映体，但却是（*R*,*R*）-型分子的对映体。其它例子见图5.62。

5.49 同位氢原子 Homotopic Hydrogens

通过对称旋转轴 C_p（$\infty > p > 1$）能互换的一组氢原子。同位关系能用原子取代试验确证：如果所研究的一组氢原子中

的一个被任何其它的原子取代生成的化合物，与该组中的另一个氢原子被同样原子取代所生成的化合物相同，那么原来分子中的这些氢原子就是一组同位氢原子。

实例：下面是几组同位氢原子：NH_3或CH_3Cl中的三个 H 原子；$CH_2=CH_2$或CH_4中的四个H原子；苯或 CH_3CH_3 中的六个H原子。在CH_3OH中，因为 $-CH_3$（局部的 C_3 轴）的局部对称（见1.15）和绕 C—O 键轴能自由旋转，所以甲基的三个氢原子是同位的（即只可能有一种CH_2DOH）。但是CH_2ClF（下图 *a*）中的两个H原子则不是同位氢原子，因为没有C_p轴（$p>1$）。反-1,2-二氯环丙烷（下图*b*）C-1 和 C-2上的 H原子是同位的，在此例中，用另一个原子（例如Br）取代这两个 H 中任何一个都产生相同的（手性）分子。



(*a*) CH_2ClF，含非同位氢原子　(*b*) 含同位氢原子

图5.49

5.50　等价氢原子　Equivalent Hydrogens

与同位氢原子同义。尽管“等价氢原子”这个词仍然被广泛使用，但因为此术语不够确切，所以其使用范围有可能日趋缩小。所有同位（等价）氢原子都必定是对称性等价的（即通过任何一种对称动作可以互换，见1.25），但并非对称等价的氢原子都是同位氢原子。

5.51　等价基团　Equivalent Groups

通过对称旋转轴C_p（$\infty>p>1$）能够互换的原子（包括氢原子）或原子团，与同位氢原子或等价氢原子类似，但是已推

广应用到其它原子。

实例：顺-1,2-二氯乙烯有下列等价原子和基团：两个H，两个Cl，两个C和两个CHCl。

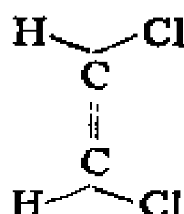


图5.51 (Z)-1,2-二氯乙烯（其中所有相同的原子和基团都是同位关系）

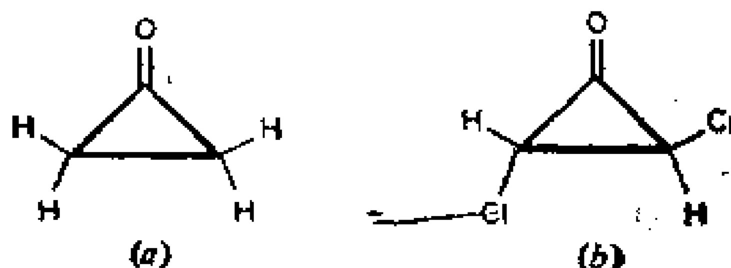
5.52 化学等价氢原子或基团 Chemically Equivalent Hydrogens or Groups

与对称等价氢原子（见1.25）和基团同义。在无手性环境中，对称等价氢原子在化学上难以区分。例如，它们以相等的速度发生反应。在手性环境中，同位氢原子在化学上还是难以区分的；但对映异位氢原子（见5.54）在化学上则是可以区分的，因此在这样的环境中它们在化学上是不等价的。"化学等价"这条术语有些含糊，某些作者已弃之不用。

5.53 等价面 Equivalent Faces

与π轨道体系的节面平行、在节面相反两侧的面，此二面通过旋转轴C_p ($\infty > p > 1$) 能互换，进攻此π键的任何一面都得到相同的化合物。

实例：环丙酮（下图a）和反-2，3-二氯环丙酮（下图b）都有等价面，尽管前者是非手性分子，而后者是非对称的手性分子。(Z)-2-丁烯的上下两面是等价面，而(E)-2-丁烯的上下两面则是不等价的（见5.57）。



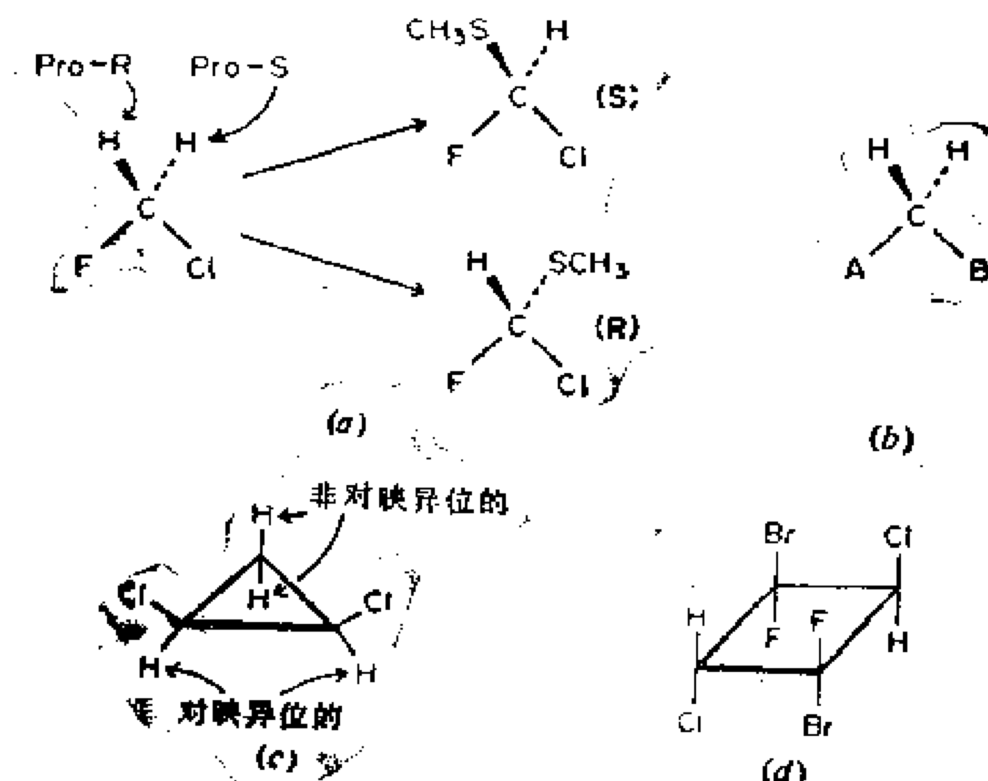
（a）环丙酮　　（b）(E)-2,3-二氯环丙酮

图5.53　具有等价面的分子

5.54　对映异位氢原子　Enantiotopic Hydrogens

只有通过 S_n 轴才能互换的同一分子中的一对氢原子。通常，S_1 轴相当于一个对称面，S_2 轴相当于对称中心。一个对映异位氢原子被其它原子或基团取代形成一个非对称分子，另一个对映异位氢原子进行同样取代则生成其对映体。

实例：最常见的对映异位氢原子是连接在同一碳原子上的，而且因存在对称面，所以是对称等价的。下图 (a) 示出了 CH_2ClF 的一对对映异位氢原子（纸面为其对称面）及取代生成的一对对映体。对映异位氢原子在有机化学中广泛存在，因为如下图 (b) 所示通式的化合物都含有对映异位氢原子。两个对称等价的氢原子位于同一个碳原子上不是对映关系的必要条件。因此，顺-1,2-二氯环丙烷（下图c）以及3-氯环丙烯（图5.55a）C-1 和 C-2上的氢原子是对映异位的。只有通过 S_2 轴（对称中心）才能互换的对映异位氢原子如下图(d)。

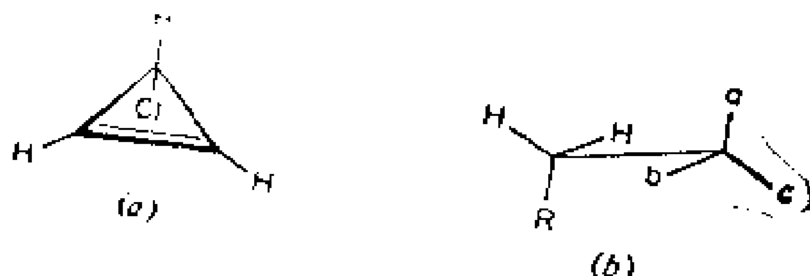


(*a*) 在CH_2ClF中　(*b*) 在一般情况中　(*c*) 在顺-1,2-二氯环丙烷中
(*d*) 在只有对称中心 (S_2) 的分子中
图5.54　对映异位氢原子

5.55　前手性氢原子　Prochiral Hydrogens

即对映异位氢原子。

实例：图5.54(*a*) 中的对映异位氢原子是前手性原子，可以分别用pro-(*R*)和 pro-(*S*)表示 (pro-代表"前")。该图所示取向中，一个氢原子位于纸面前，另一个氢原子位于纸面后。若从最优基团到次优基团按顺时针方向排列，那么所研究的氢原子就是pro-(*R*)。需要注意：在图5.54(*a*)所示例子中，用CH_3S-取代 pro-(*R*) 氢原子生成(*S*)—构型产物。这里产物的构型取决于取代pro-(*R*)氢的基团的本性。在3-氯环丙烯(下图 *a*) 中，烯碳上的两个氢原子呈前手性 (对映异位) 关系，这两个氢中无论哪一个被其它原子取代使分子产生手性，其手性中心是次甲基碳原子，而不是烯碳。有人把手性分子 (下图 *b*) 中同一个碳上的非对映异位氢原子 (见5.58) 称为前手性氢，因为取代其中一个将产生一个新的手性中心，该氢对于新的手性中心可以说是前手性的，但对于整个分子不是真正的前手性，因为原来就是手性分子。



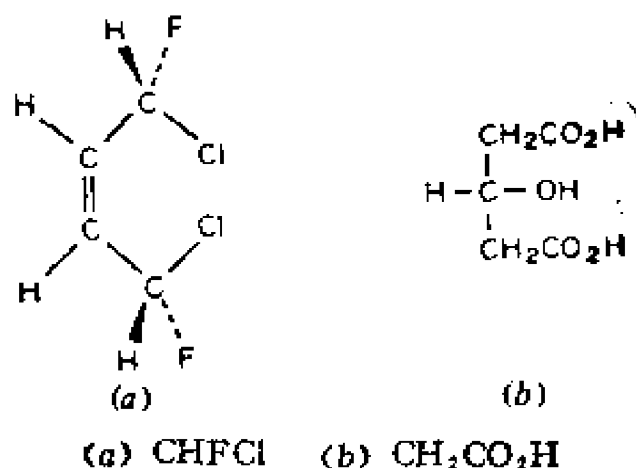
(*a*) 3-氯环丙烯，其中烯氢是前手性的
(*b*) 可视为前手性的非对映异位氢原子
图5.55

5.56　对映异位基团　Enantiotopic Groups

类似于对映异位氢原子，但已推广到其它原子和原子团。

实例：下图(*a*)中的两个 CHFCl是对映异位基团，该分子

的构型如图所示，两个CHFCl基中的两个H、两个F和两个 Cl也是几组对映异位原子。下图(*b*)中的两个 $-CH_2CO_2H$基也属于对映异位关系。



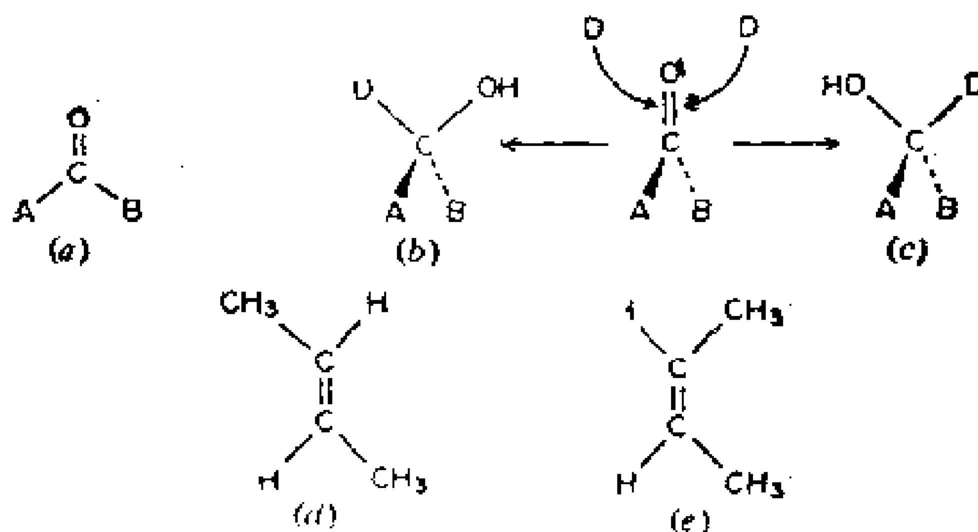
(*a*) CHFCl　(*b*) CH_2CO_2H

图5.56　对映异位基团

5.57　对映异位面　Enantiotopic Faces

只有通过交替对称旋转轴（S_n）才能交换，与π轨道系统节面平行、且在其相反两侧的称为对映异位面。试剂从π键一面进攻生成一种对映体，进攻其反面则生成另一种对映体。

实例：通式如下图（*a*）的羰基化合物有对映异位面（通过等于S_1轴的对称平面交换），一种非手性试剂从一面反应生成的分子是从另一面反应生成的分子的对映体（下图*b*和*c*）。(*E*)-2-丁烯（下图*d*）的两面呈对映异位关系（有S_1和S_2轴），与(*Z*)-2-丁烯（下图*e*）的不同（后者不仅有S_1轴，其两面也可通过C_2轴进行交换，所以是同位关系）。此二异构体的两面的差别可由研究相应的环氧化合物（或类似衍生物）的结构得出：由(*E*)-2-丁烯生成的环氧化合物是手性的（只有C_2轴），而从(*Z*)-2-丁烯生成的是非手性的（有对称面）。因此，从生成的　物来看，这两种丁烯的两面分别呈对映异位关系和同位关系。对映异位面也常被称做前手性面（见5.62，关于*Z*和*E*）



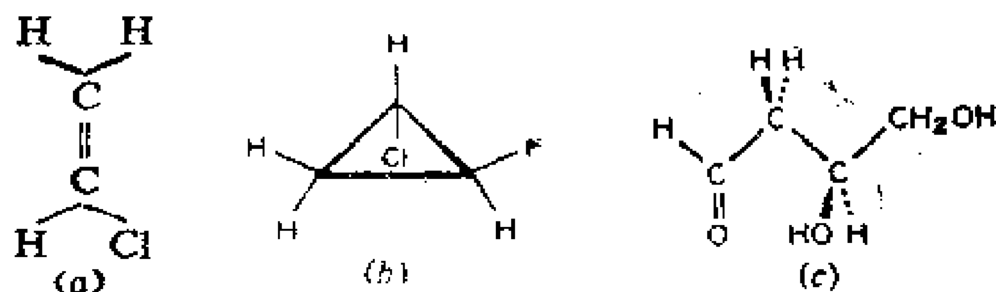
(*a*,*b*,*c*) 对醛*a*''成生成对映体*b*和*c*；(*d*)(*E*)-2-丁烯（有对映异位面）；(*e*)(*Z*)-2-丁烯(无对映异位面)。

图5.57 对映异位面

5.58 非对映异位氢原子 Diastereotopic Hydrogens

如果用其它原子取代所讨论的一对氢原子之一所得分子，与同样取代另一个氢原子所得分子是非对映体，那么这两个氢原子就是非对映异位关系。它们不能通过任何对称动作而交换。

实例：氯乙烯（下图 *a*）分子中同一个碳原子上的两个H原子，组成该非手性分子的一组非对映异位氢原子。它们中任何一个，与含氯的碳上的氢原子之间是构造异构（位置异构）关系，而不是立体异构关系。用其它原子取代该氢原子所得的化合物，是用同样原子取代任一个上述非对映异位氢原子所得化合物的位置异构体。手性分子1-氟-2-氯环丙烷（下图*b*）的亚甲基上的两个氢原子是非对映异位氢原子，同非手性分子顺-1,2-二氯环丙烷(图5.54*c*）的相似。手性分子反-1,2-二氯环丙烷(图5.49*b*）的亚甲基氢原子是同位氢原子，不是非对映异位关系。下图*c*所示化合物中羰基的*α*-氢是非对映异位氢原子，被—OH取代后生成一对非对映体：赤藓糖和苏阿糖。



(a) 在氯乙烯中 (b)、(c) 非对映异位亚甲基氢原子

图5.58 氢原子的相互关系

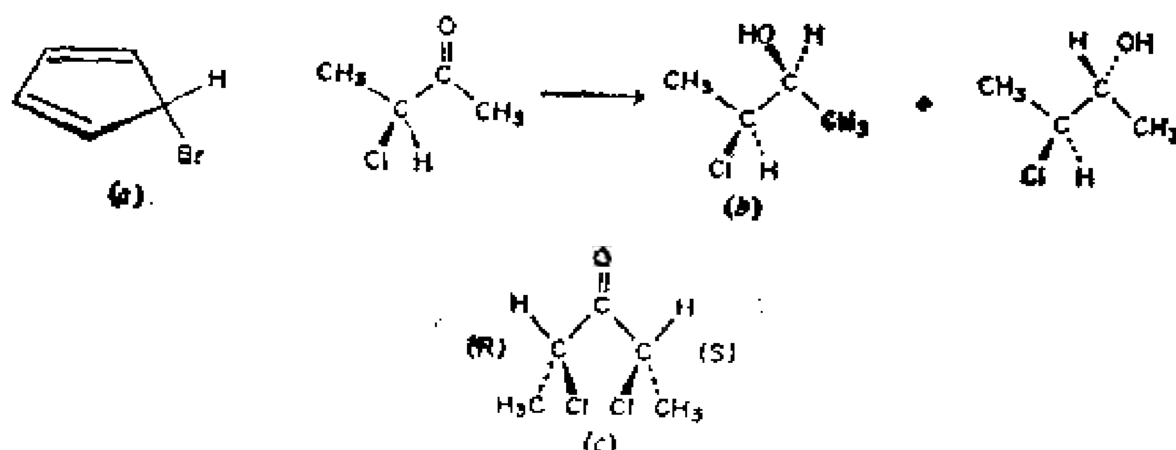
5.59 非对映异位基团 Diastereotopic Groups

与非对映异位氢原子类似，但扩大到其它的原子或原子团。

5.60 非对映异位面 Diastereotopic Faces

通过任何对称操作也不能交换的，并与一个分子的 π 键的节面平行的，且在其相反两侧的面。

实例：5-溴环戊二烯（下图a）。手性分子3-氯-2-丁酮(下图b）有非对映异位面，羰基还原成醇（例如用 $NaBH_4$）产生两个非对映异构体。下图（c)（这是一个内消旋化合物，见后面）所示的非手性分子有非对映异位面。



(a) 在5-溴环戊二烯中 (b) 在手性的3-氯-2-丁酮中

(c) 在非手性的内消旋分子中

图5.60 非对映异位面

5.61 原子和面的对称性分类（小结）Symmetry Classification of Atoms and Faces(Summary)

一个分子中相似的原子（或原子团）可依据其对称关系分类如下：

（1）对称等价的　用任何对称动作都能交换（也称做化学等价的，但这个术语比较含糊）。

（2）同位的　对于旋转（真）轴是对称等价的（也叫等价的）。

（3）对映异位的（或前手性的）　只对交替对称轴（非真轴S_n）是对称等价的。

（4）非对映异位的　非对称等价的，即通过任何对称动作也不能相互交换的（但是不包括下列情况，例如两个氢原子分别被同一种原子取代后，得到的将是位置异构体，而不是非对映异构体)。与此相似，π体系的两面（节面的相反两侧）是等价的，对映异位的，还是非对映异位的，则应取决于它们是否能通过C_n轴、S_n轴（唯一的）交换，或不能交换。

5.62 *Z*（德文：Zusammen，在一起，Together）

表示关于双键或环状化合物的立体化学的*E*-*Z*命名法的一部分。首先须指出双键或环上每个原子所连的两个基团的优先顺序（见5.29）。在双键系统中（>C=C<；>C=N:；:N=N:），两个较优基团位于同侧的（排列）称为*Z*。

5.62-1 *E*（德文：Entgegen，相反，Opposite）

两个较优基团或两个次优基团位于双键异侧的（排列）称为*E*。*E*-*Z* 命名法也可以用于环状化合物：两个较优基团位于环的同侧的化合物称为*Z*，位于异侧的称为*E*。

实例：

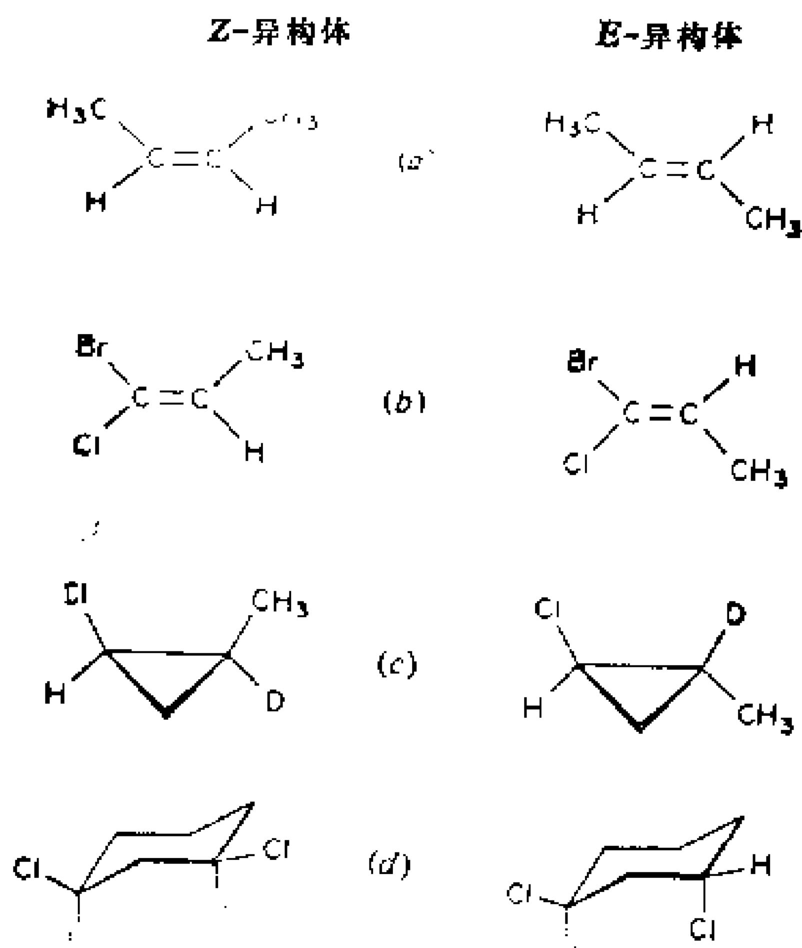


图5.62 几种化合物的E-Z异构体

5.63 *cis,c* 顺

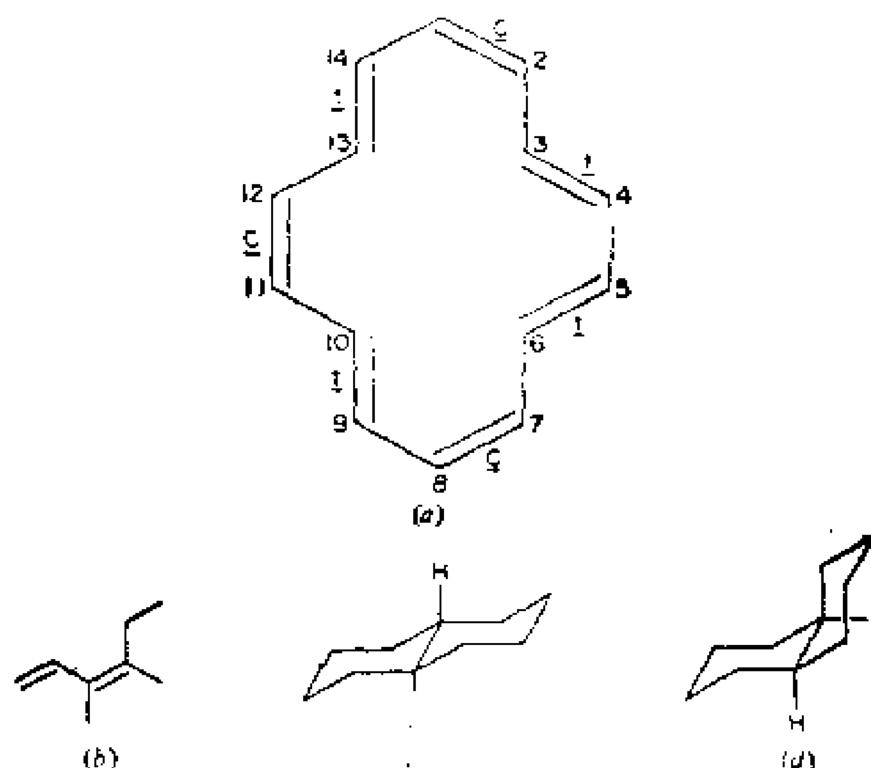
含意同Z相似，指相同原子位于双键或环的同侧的。因可能产生含混，所以该术语现正逐渐被废弃。

5.63-1 *trans,t* 反

含意同*E*相似，指相同原子位于双键或环的异侧。因为可能产生含混，尤其是对于无环烯烃，所以顺、反这种词头现在正逐渐被废弃，而代之以*E-Z*命名法。

实例：图5.62(*a*)和(*d*)所示的非对映体是顺-反对，而(*b*)和(*c*)严格来说不能算作顺-反对。环状烯烃、开链烯烃和多烯烃若以主链为参考标准，则其顺-反命名法概念明确。如果主链在双键的同侧继续延长，那个双键的构型便是顺式；如果主键在双键的异侧继续延长，则此双键构型为反式。因此下图（*a*）所示的〔14〕轮烯是顺，反，反，顺，反，顺，反-1,3,5,7,9,

11,13-环十四碳七烯。图(*b*)是顺-3,4-二甲基-1,3-已二烯〔或(Z)-3,4-二甲基-1,3-已二烯〕。该术语也用于指明环的稠合位置的构型：图(*c*)为反式稠环，(*d*)为顺式稠环。



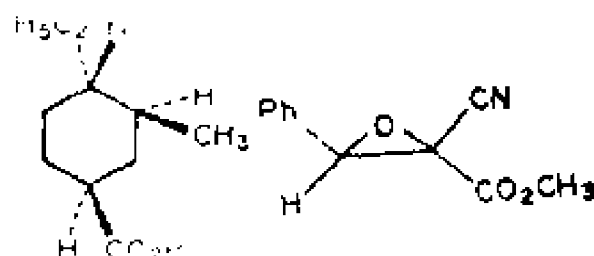
(*a*)〔14〕轮烯的立体化学 (*b*) 顺-3,4-二甲基-1,3-已二烯
(c) 反-十氢化萘 (d) 顺-十氢化萘

图5.63

5.64 *r*（对照基团 Reference）

当环上具有取代基的原子多于两个时，符号 *r* 代表对照基团，其它取代基的相对构型都以此基团为基准。

实例：



(*a*) 顺-3-甲基-反-4-乙基-*r*-1-环已烷甲酸
(*b*) 反-3-苯基-2-氰基-*r*-2-环氧乙烷甲酸甲酯

图5.64

5.65 *syn* 顺

*syn*为现在废弃不用的一个词头，其含意类似于Z（或顺）。过去用于命名某些类型的化合物。

5.65-1 *anti* 反

anti 为现已废弃不用的一个词头，其含意类似于 *E*（或反）。过去用于命名某些类型的化合物。

实例：

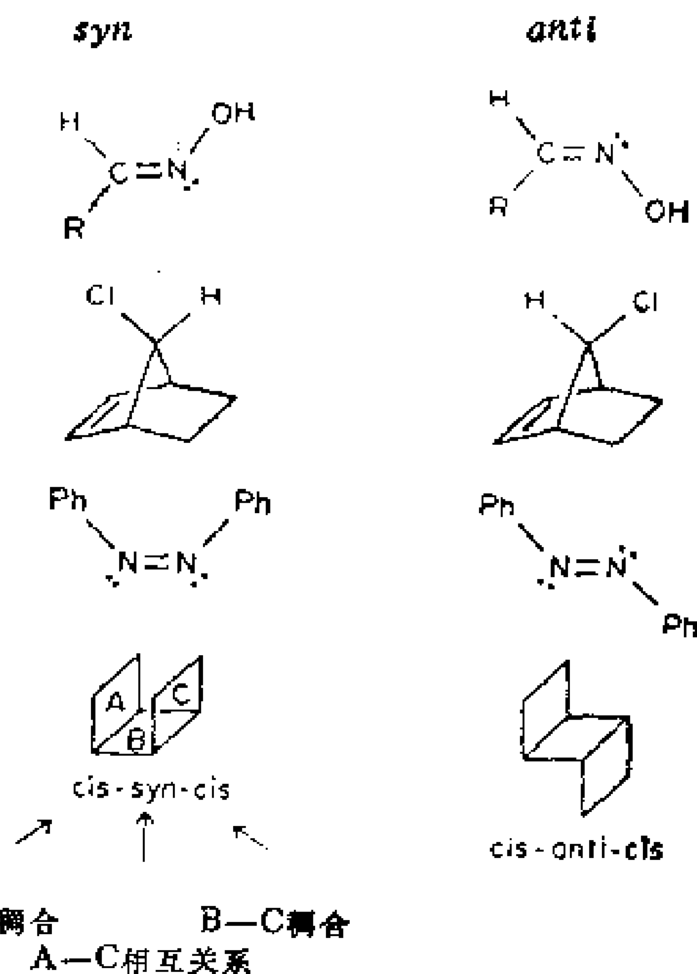


图5.65 *syn*和*anti*异构体

5.66 几何异构体 Geometrical Isomers

也称顺反异构体，包括 *Z*、*E*，*cis*、*trans*、以及 *syn* 和 *anti*在内的一类非对映异构体。

5.67 *exo* 外向（外型）

二环化合物中靠近主桥的位置。*exo* 取代基常常被认为是在"外边的"或阻碍较小的位置。

主桥可由次序规则确定（最优先的为1）：

（1）含有杂原子的桥；

（2）最短（原子最少）的桥；

（3）饱和的桥；

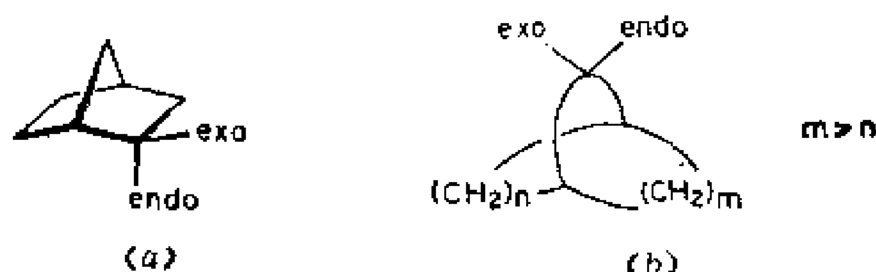
（4）取代基最少的桥；

（5）具末优取代基的桥。

5.67-1 *endo* 内向（内型）

二环化合物中与主桥相反的位置。*endo*取代基通常被认为是在"内部的"或阻碍较大的位置。

实例：



(a) 在二环[2.2.1]庚烷中　(b) 在广义的二环系统中

图5.67　*exo*和*endo*异构体

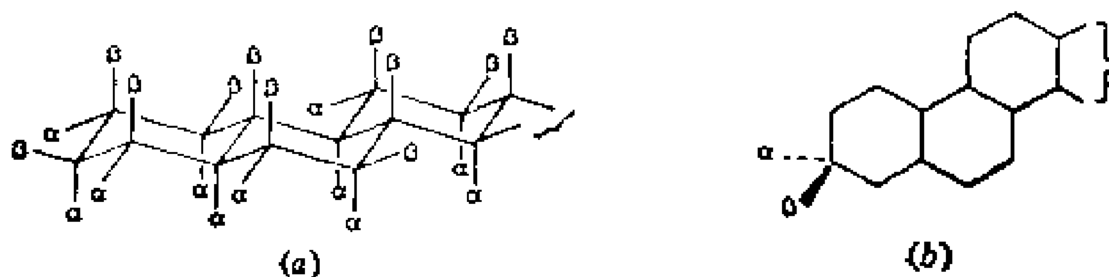
5.68 α-构型　α-Configuration

主要用于甾体型分子，在透视式中表示向下的取代基位置，而在平面式中则表示向后的取代基位置（常用虚线表示）。

5.68-1 β-构型　β-Configuration

主要用于甾体型分子，在透视式中，β-构型表示向上的取代基位置；而在平面式中则表示向前的取代基位置（经常用粗实线或楔形键表示）。

α，β，γ 等也用于表示相对于官能团的取代位置。例如：$CH_3CHClCH_2CO_2H$也称β-氯丁酸。注意不要弄混。



(a) 透视式　(b) 平面式

图5.68　α-构型和β-构型

5.68-2　ξ-

主要用于甾体型分子，表示未知构型的取代基或 5-H。图中画波线。如3ξ-羟基。

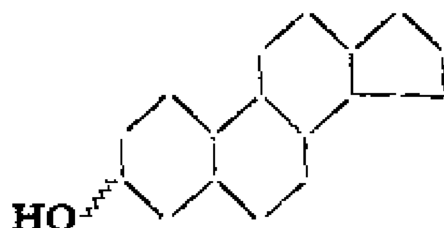
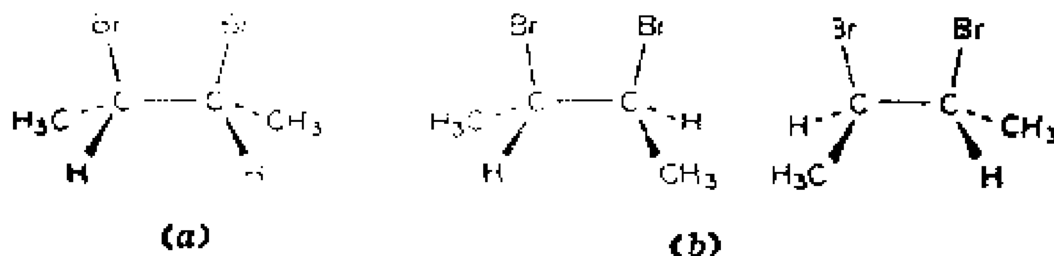


图5.68-2

5.69　*meso*　内消旋体

是一种非平面的非对映体，它没有光学活性是因为分子的可能构象之一具有对称面或对称中心。该术语通常用于含多个手性中心的（非不）对称分子。内消旋体与它的任何一个非对映体有不同的理化性质。

实例：



(a) 内消旋化合物　(b) *d*, *l* 对

图5.69

5.70 *erythro* 赤型*

命名一类 *d*, *l*-对使用的词头，其构型类似于丁醛糖——赤藓糖（下图 *a*，示出一个对映体）中两个相邻的手性中心的构型。赤型常常被说成“似内消旋”（mesolike），因为如果式中的两个不同基团改为相同的，那么实例中所示的取向将会有一个对称面。



（*a*）赤藓糖　　（*b*）赤型-3-溴-2-丁醇

图5.70

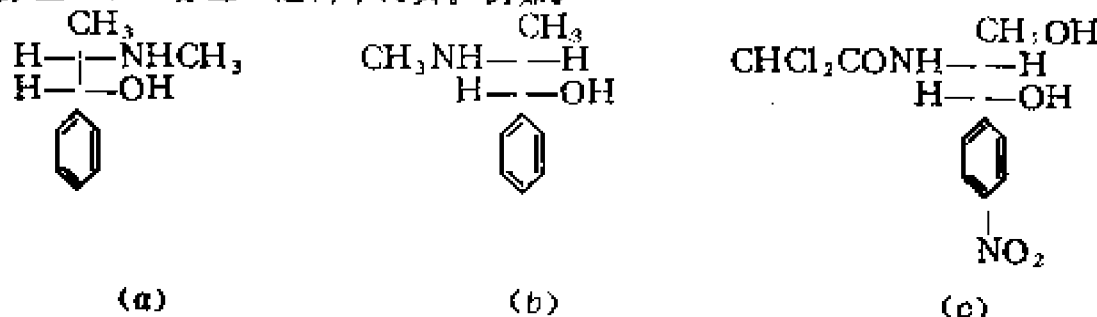
5.71 *threo* 苏型*

命名一类*d*，*l*-对使用的词头，此 *d*，*l*-对的构型类似于丁醛糖——苏阿糖（下图 *a*，仅示出一个对映体）的两个相邻的手性中心的构型。

实例：如图。在所示取向中两组相同基团中的每个基团彼此处于“反式”。

---

* 编译者注：通常两个相邻的手性中心仅有一对相同的基团时，也可以使用“赤型”和“苏型”这两个词头。例如：



（*a*）D-(－)-麻黄碱（赤型）（*b*）D-(－)-伪麻黄碱（苏型）

（c）D-(－)-苏型-1-对硝基苯基-2-二氯乙酰胺基-1，3-丙二醇（D-(－)-氯霉素）

（以上实例，按习惯碳链竖写，苯环在下。亦可用R/S法命名）



(*a*) 苏阿糖　　(*b*) 苏型-3-溴-2-丁醇

图5.71

5.72　差向异构体　Epimers

在含有几个手性中心的分子中，只有一个手性中心的构型不同（其它均相同）的非对映体。

实例：下图为 C-2差向异构体。

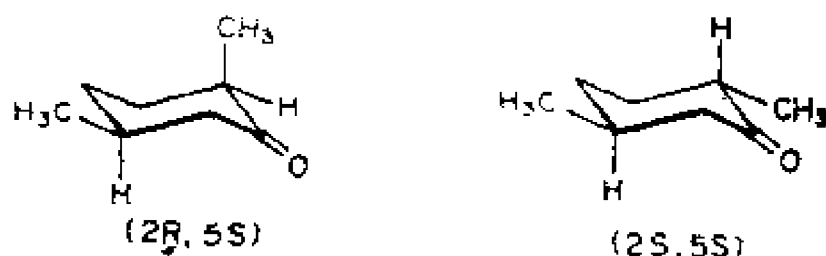


图5.72　2,5-二甲基环己酮的差向异构体

5.73　差向异构化　Epimerize

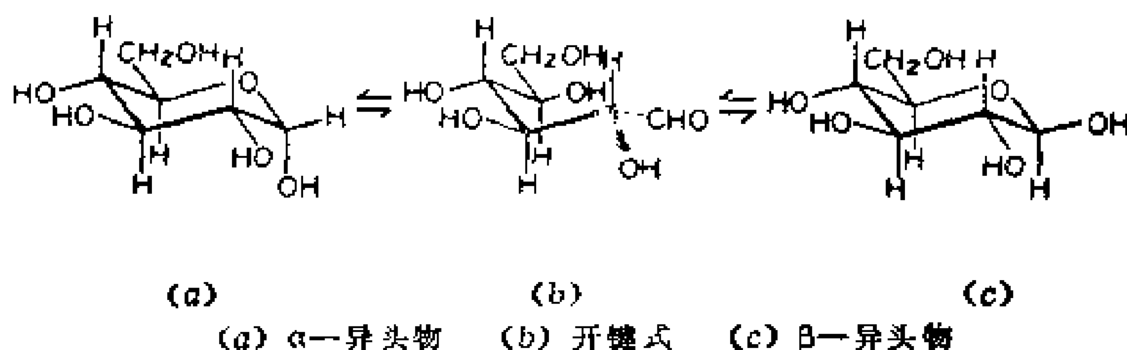
只使分子中多个手性中心之一的构型发生转化。

实例：图5.72表示在2-位发生了构型转化。这类构型转化称为差向异构化。

5.74　异头物　Anomers

又称端基异构体。主要用于糖化学方面，以表示糖的氧环式结构中在半缩醛碳原子或缩醛碳原子（即异头碳原子）上的两个差向异构体。

实例：下图表示已醛糖——D-(+)-葡萄糖的两个异头物，它们的相互转变（端基异构化）经过图（b）所示的开链式进行。



(a) α—异头物　(b) 开链式　(c) β—异头物

图5.74　端基异构化作用

5.75　变旋作用　Mutarotation

也称变旋光作用。由于差向异构化或某些其它结构的变化，新配制的纯品旋光异构体的溶液，产生旋光度的自发变化（称为变旋光作用或变旋作用）。旋光度的平衡值通常不等于零。

实例：图5.74(*a*)所示的纯α-端基异构体（α-D-葡萄糖，$[\alpha]_D = +112°$）溶解于水时，比旋光度逐渐下降到$+52.5°$，相应的混合物为36% α-和64% β-异头物（图5.74*c*，$[\alpha]_D = +19°$），D指用钠光D线（$\lambda = 5893$ Å）测定，中间体是开链的醛（图5.74*b*）。

5.76　假不对称中心　Pseudoasymmetric Center

位于内消旋体的对称面（镜面）的一个四面体型的手性原子。在这个原子上进行取代将产生不同的内消旋的差向异构体。具有假不对称中心的分子是非手性分子。

实例：

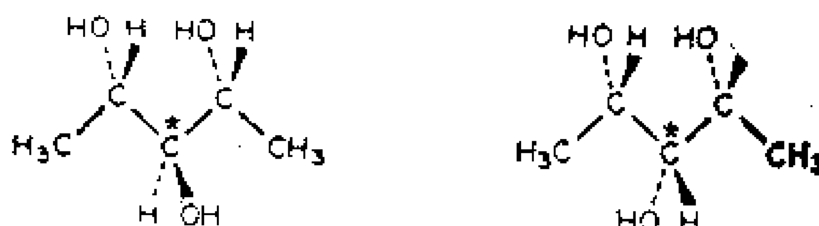


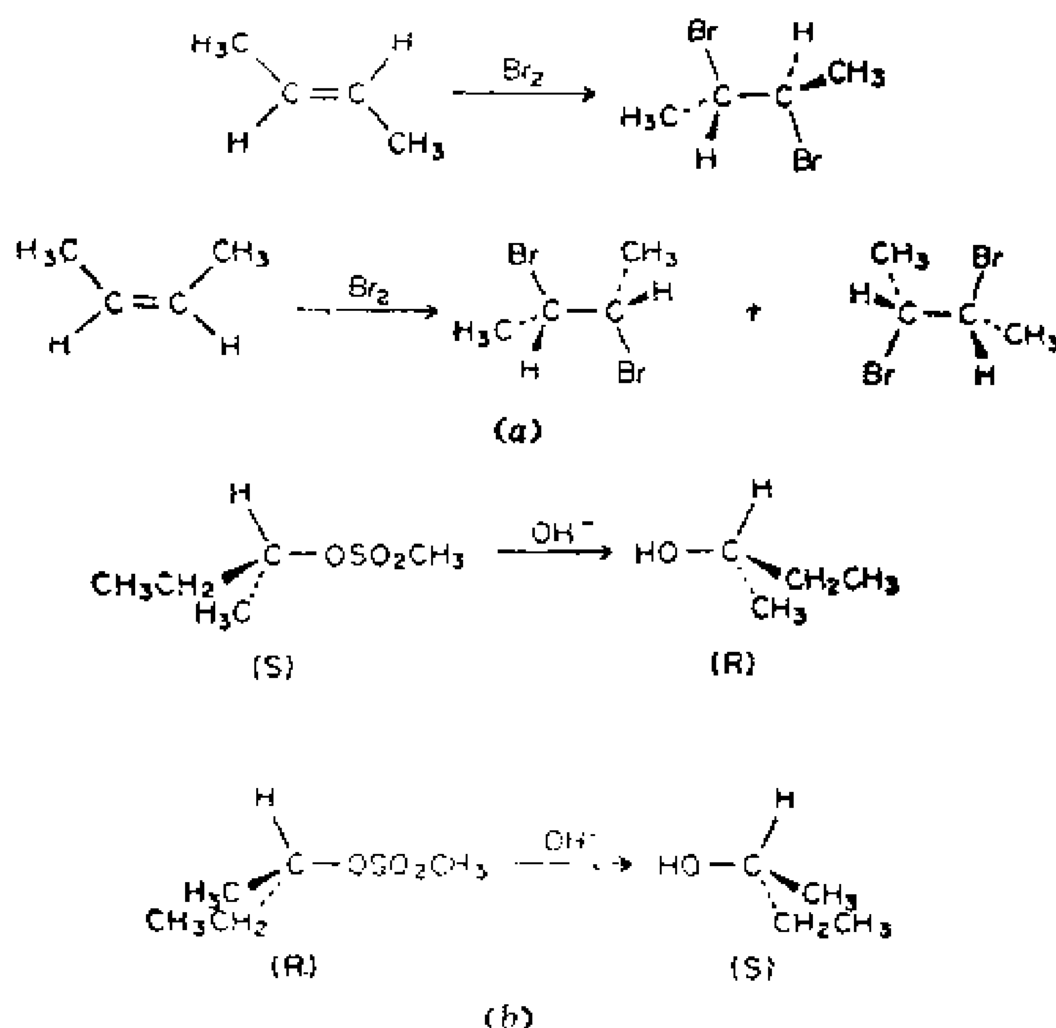
图5.76　差向异构体的假不对称原子（★）

5.77　立体专一反应　Stereospecific Reaction

一个特定的立体异构体发生反应，得到一个特定的立体异

构的产物（或d,l-对）的过程。因此只在立体异构上不同的底物必定转变成立体异构不同的产物

实例：烯烃π键加Br_2通常是立体专一的反式加成，如下图(a)，反式得内消旋体，顺式得d,l-对。双分子亲核取代反应通常伴有立体专一的构型转化，如下图(b)。



(a) 立体专一的加成 (b) 立体专一的转化

图5.77

5.78 立体选择反应 Stereoselective Reaction

一种立体异构体的生成（或破坏）比另一种异构体快得多，结果在产物混合物中有利于生成的立体异构体占优势，这种反应为立体选择反应。

实例：下图所示的差向异构体以显著不同的速度进行反

应。图5.77(*a*)中的每个反应都是立体选择反应。所有立体专一反应必定是立体选择反应；但立体选择反应未必都是立体专一反应。如果在一定条件下，(*Z*)-和(*E*)-2-丁烯分别生成相同组分（化合物）的反应混合物，但其中有一种立体异构体量较大，那么这个反应应该是立体选择的，而不是立体专一的。

相对速率 10^4

$-HOSO_2Ar$

$-HOSO_2Ar$

图5.78 立体选择的消除反应

5.79 区域选择反应 Regioselective Reaction

在一个反应中，一种结构（或位置）异构体比另一种异构体容易生成，结果导致在产物混合物中第一种产物占优势，这样的反应就是区域选择反应。

实例：图5.78的消除反应都没有生成明显量的非共轭烯烃（下图 *a*），这一事实表明该消除反应对于连有苯基的碳原子是区域选择性的。H-Cl 对取代烯烃的离子型加成按区域选择方式进行，使Cl加在取代较高的双键碳原子上（下图 *b*）。

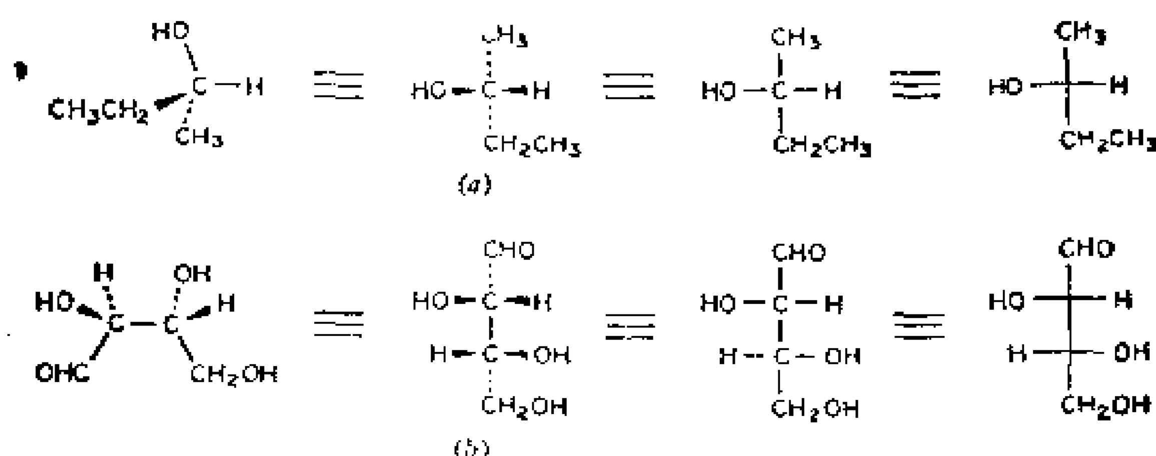
$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_3C{-}Cl$

$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HCl \nrightarrow H{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}Cl$

(*a*)　　(*b*)

别向平面投影，即得平面投影式。手性碳原子也可不写，而以纵横键的交点代表之。

实例：Fischer投影规则提供了从平面投影式确定绝对构型的方法，正如下图（*a*）中表示的相互关系。这种投影法在糖类化学中经常使用，习惯上把碳链竖写，H和 OH 放在手性碳原子的左右（投影平面的前方），下图(*b*)。



（*a*）一个手性中心　（*b*）两个手性中心

图5.83　Fischer投影式

5.84　张力　Strain

分子结构的永久形变，这种结构比未形变的结构（或假设的结构）内能高。

5.85　键伸缩张力　Bond-Stretching Strain

键的伸长或缩短使之偏离了最低能量时的键长所引起的永久形变。

实例：标准的C_{sp^3}—C_{sp^3}键长是1.54 Å，下图所指的键，根据分子结构伸长为1.75 Å，因此该键很易断裂。

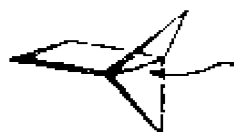


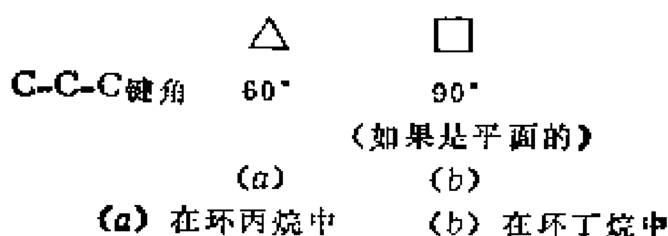
图5.85　键的伸缩张力

5.86 角张力 Angle Strain

也称Baeyer 张力（J. F. W. A. von Baeyer, 1835—1917）。

由于键角的张大或缩小，即偏离了那个键序的最低能量键角所引起的永久形变。

实例：小环（三、四员环，下图）的环内键角比标准的四面体角109.5°小。由于这种张力，环丙烷（下图*a*）的C-C键有高度的反应活泼性。



(*a*) 在环丙烷中　(*b*) 在环丁烷中

图5.86　角张力

5.87 空间张力 Steric Strain

两个或多个非键合原子的位置靠近，它们的电子云彼此排斥，所引起的永久形变。

5.88 构象（构象异构体、构象体）Conformation (Conformational Isomer, Conformer)

分子中原子的特定取向，这种取向不同于因围绕单键的旋转（或在特殊情况下，由于构型转化产生，见后面，转化异构体）而产生的其它可能的取向。除非因小环和双键使分子具刚性外，一个分子能有无数个构象，但却只有一种构型。

实例：两种立体异构体是不同的构型还是不同的构象，取决于它们相互转变的难易程度。例如，乙烷衍生物的不同构象（见5.94），在25℃每秒相互转变数百万次。而乙烯衍生物的*Z*-*E*构型(见5.62)，即使在200℃，也不能自发地相互转变。原则上充分冷却可以终止构象的互变。所以构型与构象的区别是基于室温下（25℃）这些结构是否能够相互转变，能相互转变的为不同构象，不能相互转变的为不同构型。

5.89 旋转体 Rotamers

又称旋转异构体（Rotational Isomers）。

与构象体同义。

5.90 反演体 Invertomers

又称转化异构体（Inversion Isomers）。

在具有未共用电子对的原子处的构型转化（反演，伞形翻转）产生的可以相互转变的两种构象体。

实例：氨的非对称衍生物。由图可见，尽管翻转前后为不同构型，且不能重合，只因翻转速度太快，两者共存，至今未能拆分。

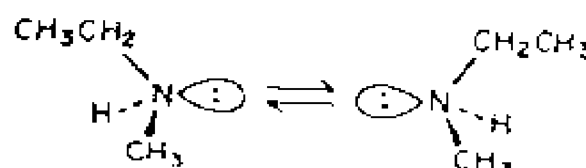


图5.90 反演体

5.91 *gem*(Geminal) 偕

两个相同的原子或原子团连接在分子中的同一个原子上，即它们被两个单键分开。

实例：

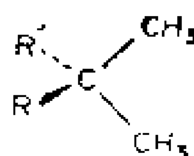
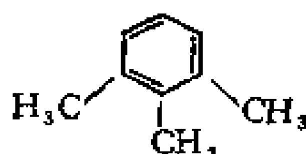


图5.91 偕二甲基

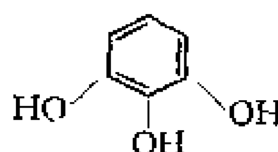
5.92 *vic*(Vicinal) 连

直接键合的两个原子上连有两个相同的原子或原子团，即它们被三个键分开*。

* 编译者注：苯环的1,2,3-位含有三个相同的取代基或官能团时也称为“连”（vic）。例如：



1,2,3-三甲苯（连三甲苯）



1,2,3-苯三酚（连苯三酚）

实例：

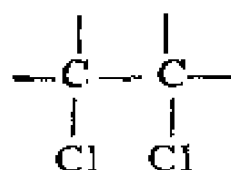


图5.92 连二氯

5.93 二面角 Dihedral Angle

在非线性连续键A-B-C-D中，平面$\overline{ABC}$和$\overline{BCD}$之间的夹角。

实例：下图表示形成各种二面角的原子排列。

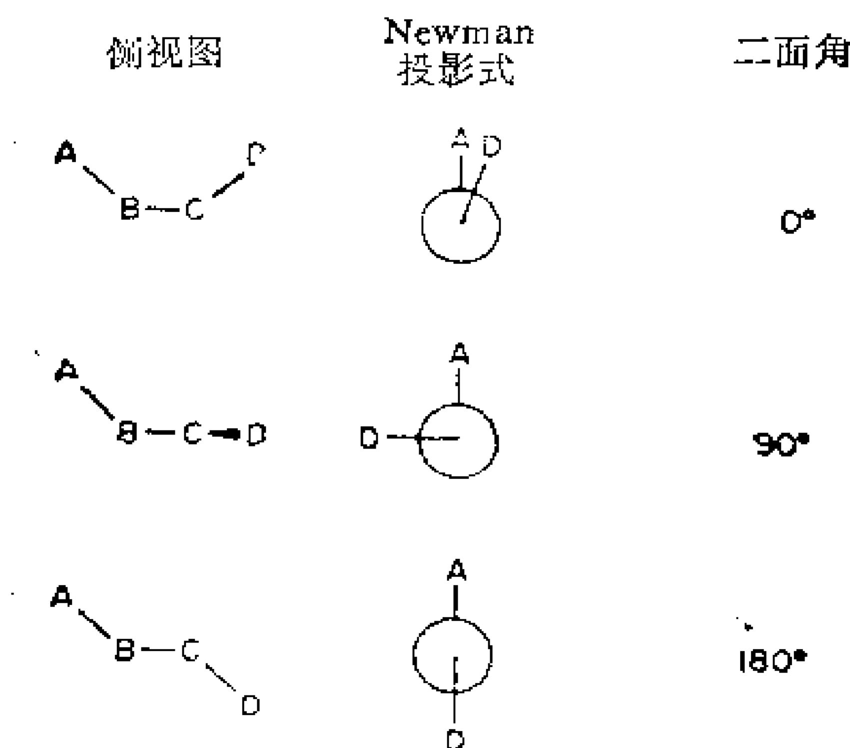


图5.93 二面角

5.94 重叠式构象 Eclipsed Conformation

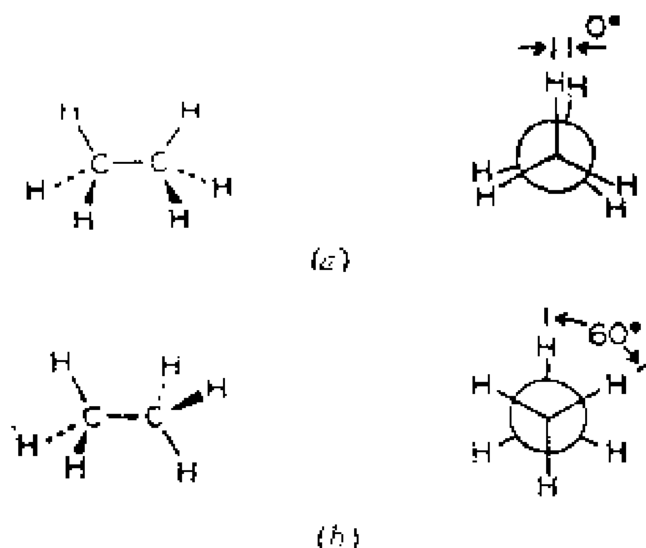
二面角为0°的构象。

5.94.1 交叉式构象 Staggered Conformation

二面角为60°的构象。

实例：下图（a）和（b）分别为乙烷的重叠式和交叉式构象，在此二极端构象之间有无数中间的构象，不过它们都没有特殊的名称。其中，在无环分子中，交叉式构象最稳定，重叠

式构象最不稳定。



(a) 乙烷的重叠式构象　(b) 乙烷的交叉式构象

图5.94

5.95　全重叠式构象*　*cis* Conformation(Synperiplanar)

X—CH_2—CH_2—Y 型分子中，完全重叠的构象，即X—C—C—Y的二面角为0°，下图(*a*)。

5.95-1　邻位交叉式构象*　*gauche*(or *skew*)Conformation (Synclinal)

X—C—C—Y的二面角为60°的交叉式构象，下图(*b*)。

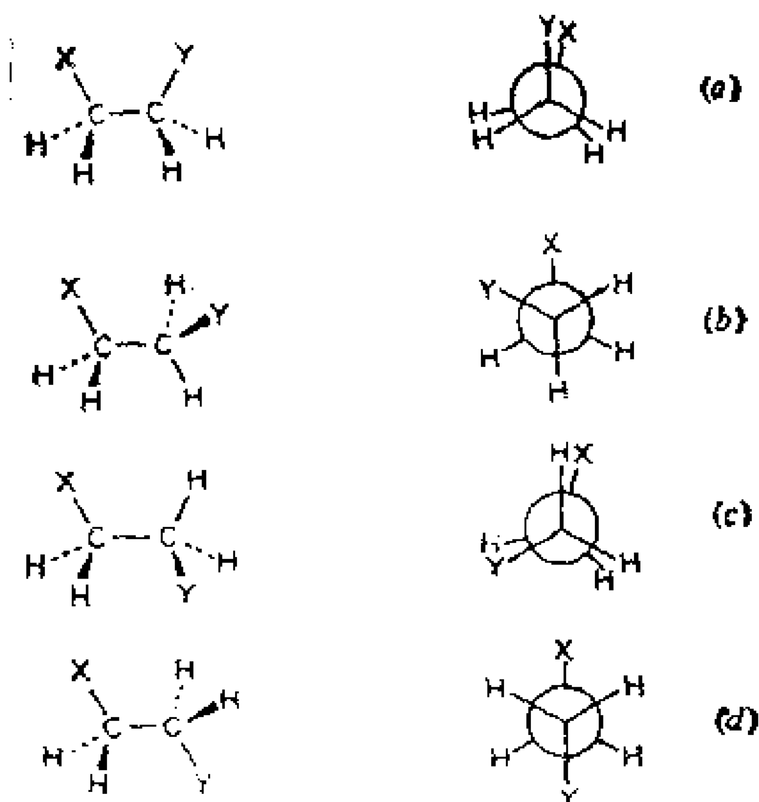
5.95-2　部分重叠式构象*　Partially Eclipsed Conformation (Anticlinal)

X—C—C—Y的二面角为120°的重叠式构象，下图（c）。

5.95-3　对位交叉式构象*　*anti*(or *trans*) Conformation (Antiperiplanar)

X—C—C—Y的二面角为180°的交叉式构象，下图（*d*)。图中四种构象的相对稳定性为：*d*>b>*c*>*a*。

* 编译者注：按照中国化学会1980年有机化学命名原则：全重叠式构象称为顺叠，以*sp*表示；邻位交叉式称为顺错，以sc表示；部分重叠式称为反错，以*ac*表示；对位交叉式称为反叠，以*ap*表示。



(a) 全重叠式　(b) 邻位交叉式　(c) 部分重叠式　(d) 对位交叉式

图5.95　X—C—C—Y型分子的几种典型构象

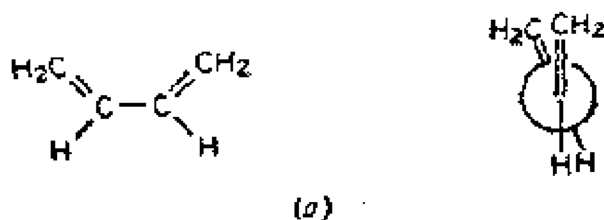
5.96　s-顺　s-cis

在 A=CH—CH=B（或 A=CH—B̈）类型的分子中，二面角为0°的全重叠式构象。

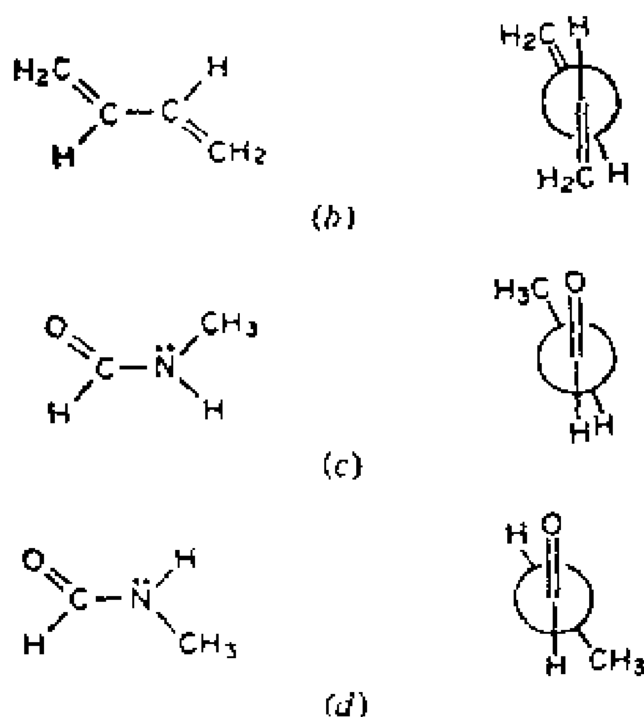
5.96-1　s-反　s-trans

在 A=CH—CH=B（或 A=CH—B̈）类型分子中，二面角为180°的构象。

实例：见下图。“s-顺”和“s-反”指的是对于单键而言的顺式和反式。s-代表单键，这种单键必须具有某些双键特征，因而造成s-顺及s-反相互转变所需超越的扭转势垒。



(a)



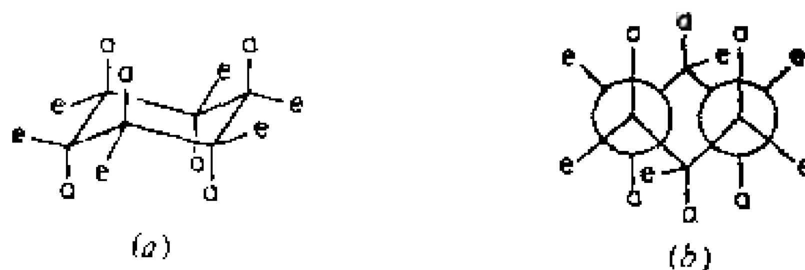
(*a*) *s*-顺-1,3-丁二烯　(*b*) *s*-反-1,3-丁二烯
(c) *s*-顺-*N*-甲基甲酰胺　(*d*) *s*-反-*N*-甲基甲酰胺

图5.96

5.97　椅型构象　Chair Conformation

饱和六员环的全交叉式构象。

实例：



(*a*) 透视式　(*b*) Newman投影式

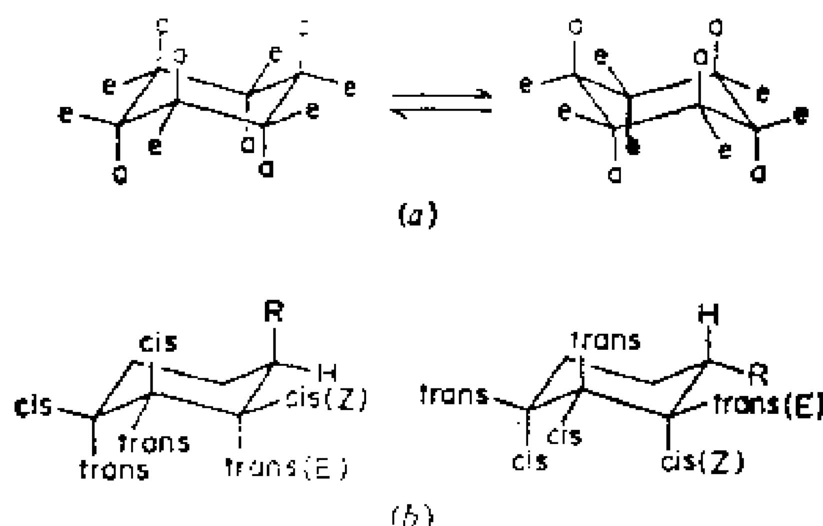
图5.97　环已烷的椅型构象

5.98　直立键　Axial Bonds

也称a键或竖键，图5.97中标a的六个键（三个向上，三个向下）。直立键平行于分子的 C_3 轴，每个直立键与相邻的两个平伏键都呈邻位交叉式构象，而与相邻的两个直立键则都呈对位交叉式构象。

5.99 平伏键 Equatorial Bonds

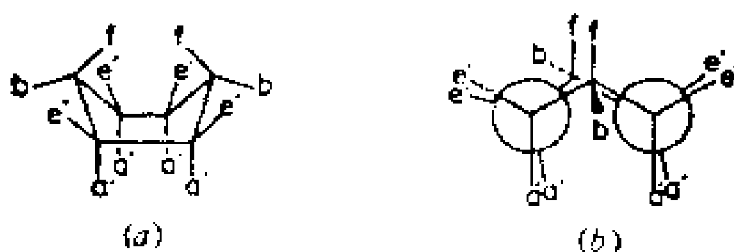
也称 e 键或横键，在椅型构象中，围绕分子“平面”周围的键，图5.97中标 e 的键。任何一个平伏键与相邻的直立键和平伏键都呈邻位交叉式构象。通过一系列连续的旋转，一种椅式能翻转成另一种椅式，同时直立键变成平伏键，平伏键变成直立键（下图 a）。相邻的直立键（或相邻的平伏键）均为反式（或 E），这种命名法可推广，如图（b）所示。



(a) 因环的翻转直立键和平伏键互换
(b) 以 R为对照基团描绘取代环己烷的立体化学
图5.99

5.100 船型构象 Boat Conformation

饱和六员环的重叠式构象。在这种构象中，对边平行的两组碳原子，呈全重叠式构象，其它相邻碳原子均呈邻位交叉式构象。



(a) 透视式　(b) Newman投影式
图5.100 环已烷的船型构象

5.100-1　假平伏键*　Pseudoequatorial Bond

也称e'键，图5.100中标e'的键。

5.100-2　假直立键*　Pseudoaxial Bond

图5.100中标a'的键。

5.100-3　旗杆键*　Flagpole Bond

图5.100中标f的键。

5.100-4　桅键*　Bowsprit Bond

图5.100中标b的键。

5.101　扭船型构象　Twist (Skew) Boat Conformation

饱和六员环的另一种构象，如图。几种构象的稳定性顺序为：椅型＞扭船型＞船型。



图5.101　环己烷的扭船式构象

5.102　扭转张力　Torsional Strain

在重叠式构象中，排成一行（彼此靠近）的电子对之间的斥力所引起的张力。

5.103　阻转异构体　Atropisomers

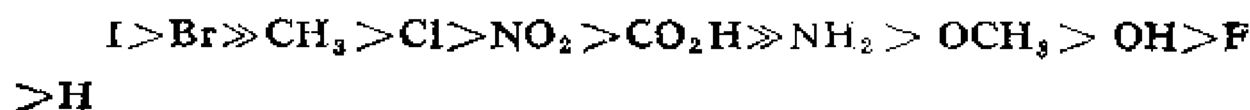
是一个分子的两种构象，这两种形式在通常条件下相互转变相当慢，以致能进行分离。

实例：邻位四取代联苯的两种对映构象，围绕两个苯环间单键的旋转呈现出阻碍，如果邻位基团足够大，且不对称，有三个、两个、甚至一个基团，就足以抑制旋转（因此能阻止它们相互转变），致使这两种构象体能被拆分为对映异构体（见下图）。

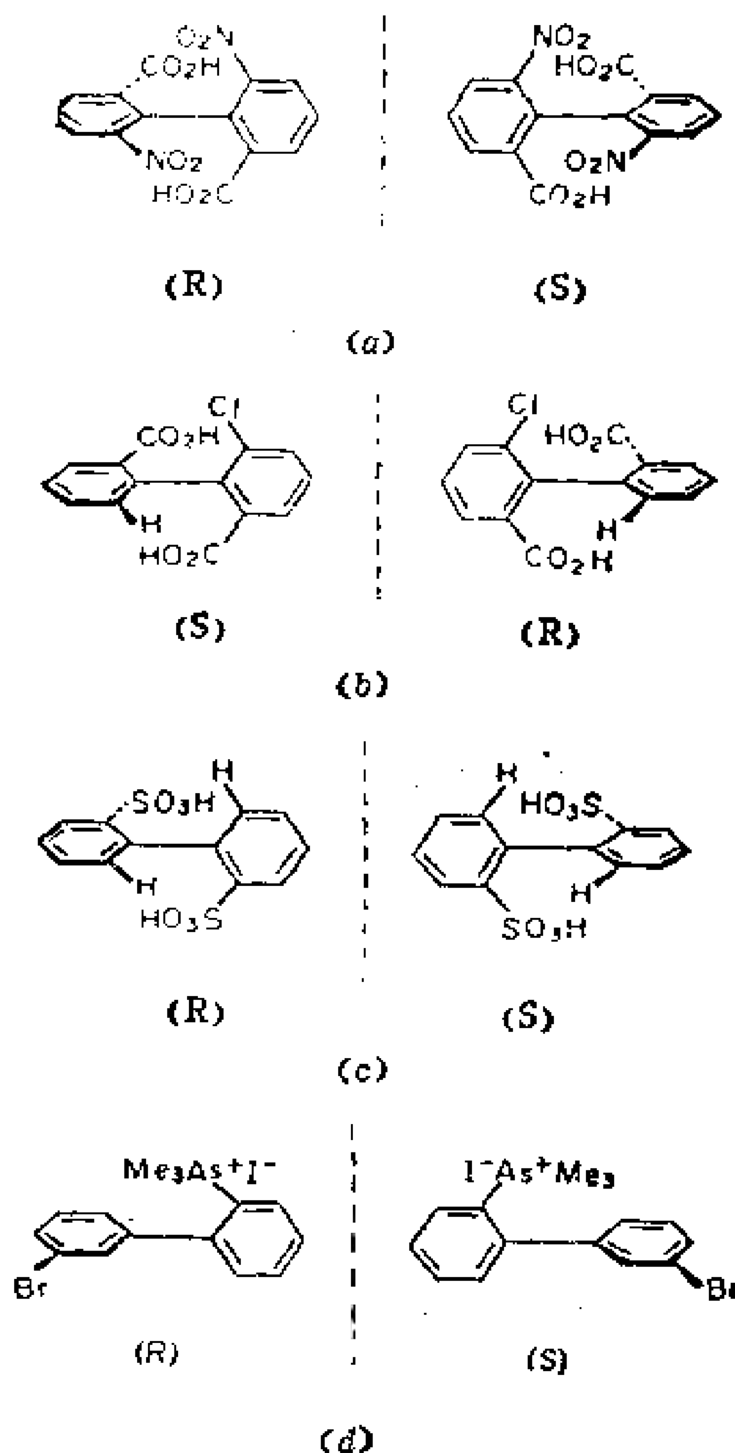
---

* 编译者注：按中国化学会1980年有机化学命名原则：船型构象中的e'键和b键都称为e键。a'键和f键都称为a键。而在环己烯的半椅型和半船型构象中才有e'、a'键（图5.104，5.105）。

各种取代基的阻转能力大致如下：



$I > Br \gg CH_3 > Cl > NO_2 > CO_2H \gg NH_2 > OCH_3 > OH > F > H$



(a) 6,6'-二硝基-2,2'-联苯二甲酸 (b) 6-氯-2,2'-联苯二甲酸
(c) 2,2'-联苯二磺酸 (d) 碘化-3'-溴-2-联苯三甲钟

图5.103 阻转异构体

5.104 半船型构象 Half-Boat Conformation

在含有一个双键的六员环中，对边与双键平行的构象。

实例：

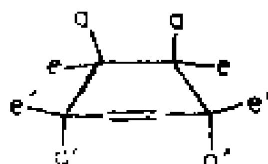


图5.104 环己烯的半船型构象

5.105 半椅型构象 Half-Chair Conformation

在含有一个双键的六员环中，对边与双键交叉（为异面直线关系）的构象。

实例：

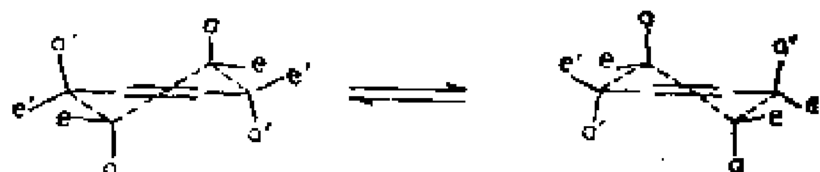


图5.105 环己烯的半椅型构象

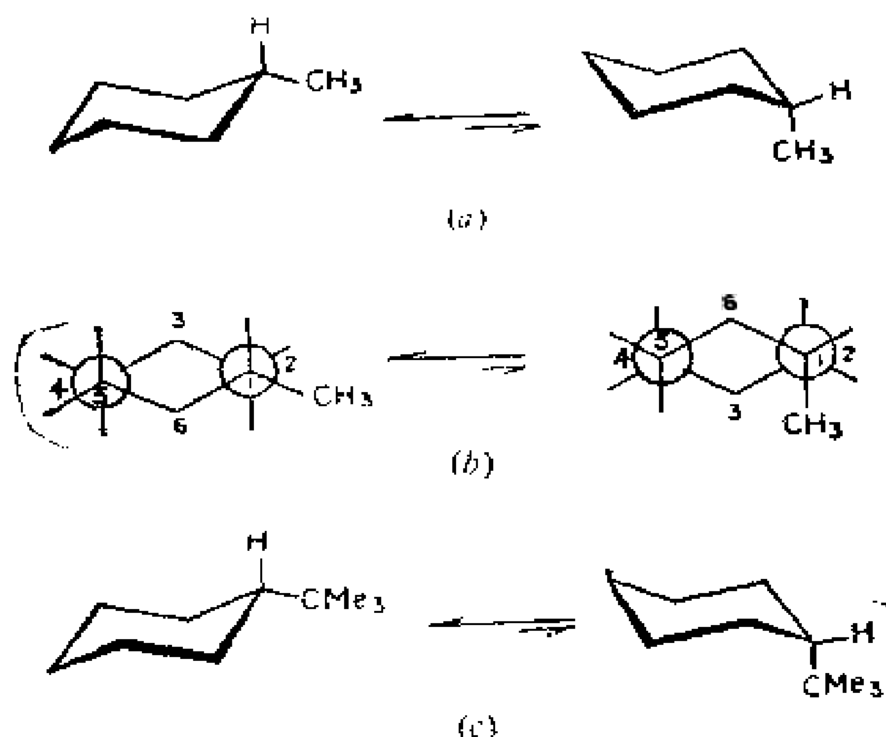
在半椅型构象中，双键对边的两个碳原子呈邻位交叉式构象；而在半船型中则呈全重叠式构象。所以，半椅型较半船型稳定，在通常情况下以半椅型存在。

环己烯的半椅型构象也可以相互转换，同时 a、a' 键变成 e、e' 键；e、e' 键也变成 a、a' 键。取代基位于 e、e' 键的构象比位于 a、a' 键的稳定。

5.106 一取代环己烷的构象 Conformations of Monosubstituted Cyclohexane

一取代环己烷因环的转换有两种可能的椅型构象：一种取代基位于e键，另一种位于a键，前者稳定，为优势构象。

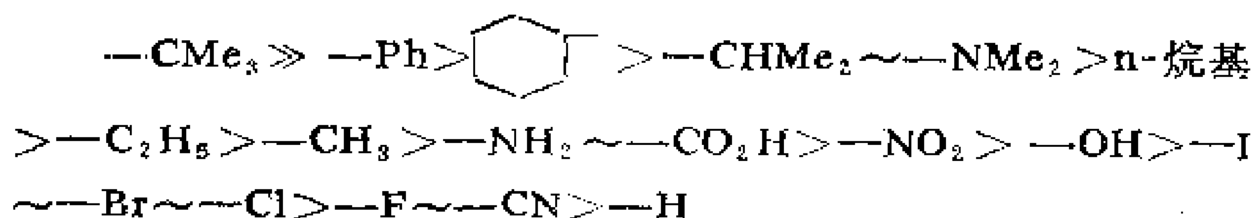
实例：



(*a*) 甲基环己烷的透视式　(*b*) Newman投影式
(*c*) 叔丁基环己烷的构象
图5.106　取代环己烷的构象

由图可见，取代基位于*e*键时，与C-3和C-5的关系相当于*n*-丁烷的对位交叉式构象；而位于*a*键时，则相当于邻位交叉式构象，所以前者稳定。在甲基环己烷中，通常*e*取代的约占95%，而*a*取代构象仅占5%，两种构象的能量差约为 6.69～7.52kJ·mol^{-1}（1.6～1.8kcal·mol^{-1}），而叔丁基环己烷中则99.9%以上位于*e*键。

取代基位于*a*、*e*键能量差的大小除与体积有关外，还与电负性的大小有关。一般电负性越大，影响越小。常见基团的影响顺序如下：

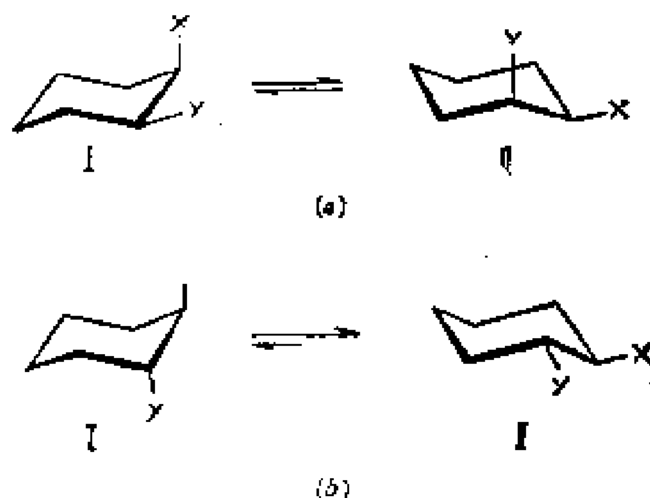


$—CMe_3 \gg —Ph >$ (环己基) $> —CHMe_2 \sim —NMe_2 >$ n-烷基 $> —C_2H_5 > —CH_3 > —NH_2 \sim —CO_2H > —NO_2 > —OH > —I \sim —Br \sim —Cl > —F \sim —CN > —H$

5.107　1,2-二取代环己烷的构象　Conformations of 1,2-

Disubstituted Cyclohexanes

分为顺式和反式两种构型。每种构型又因环的转换，各有两种椅式构象。



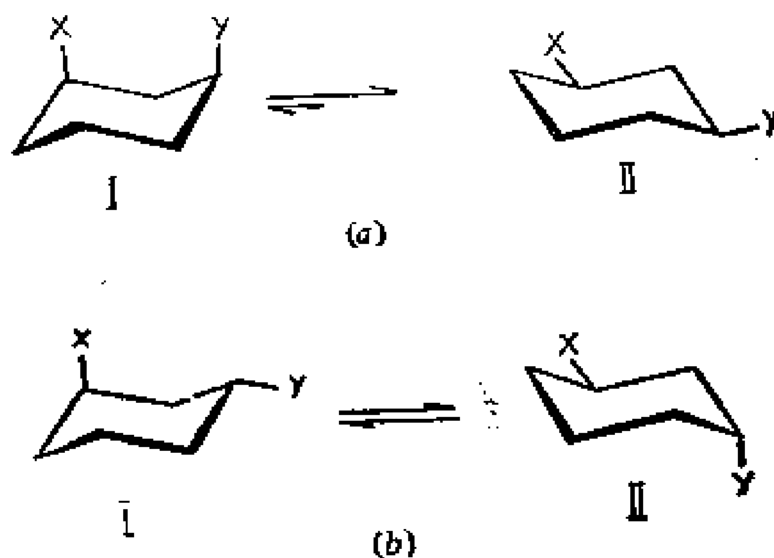
(a) 顺式　　(b) 反式

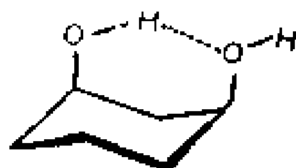
图5.107　1,2-二取代环己烷的构象

由图可见，在顺式中，若 X=Y，则两种构象能量相等；若影响X>Y（见5.106），则 X位于 e 键的 II 式为优势构象。在反式中，则X、Y都处于e键的 II 式为优势构象。

5.108　1,3-二取代环己烷的构象　Conformations of 1,3-Disubstituted Cyclohexanes

分为顺、反两种不同的构型。每种构型也有两种椅式构象。





(c)

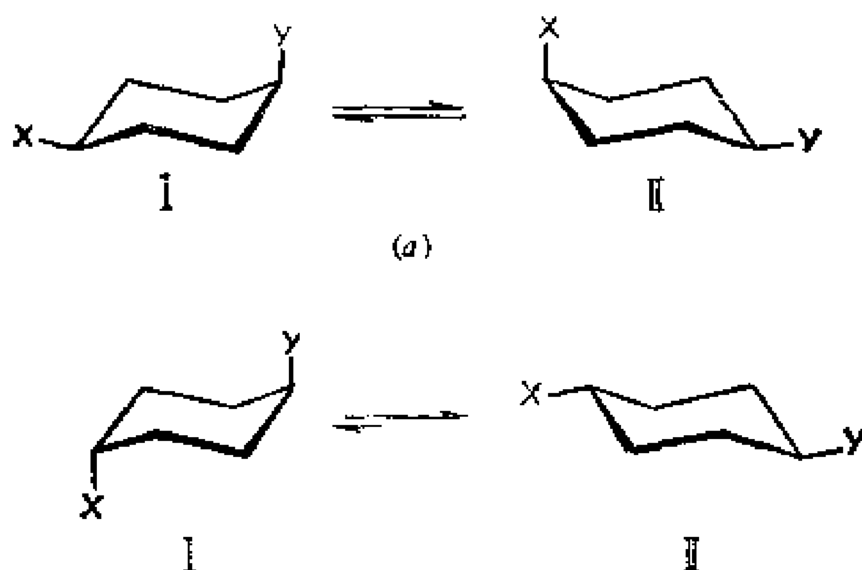
(a) 顺式　(b) 反式　(c) 1,3-环己二醇的优势构象

图5.108　1,3-二取代环己烷的构象

由图可见，反-1,3-二取代物的构象同顺-1,2-二取代物的相似。顺-1,3-二取代物通常以两个取代基都处于e键的构象为优势；但如果两个取代基间可以形成氢键，则 I 为优势构象。如图(c)。

5.109 1,4-二取代环己烷的构象 Conformations of 1,4-Disubstituted Cyclohexanes

构象情况类似于1,2-二取代物。



(a) 顺式　(b) 反式

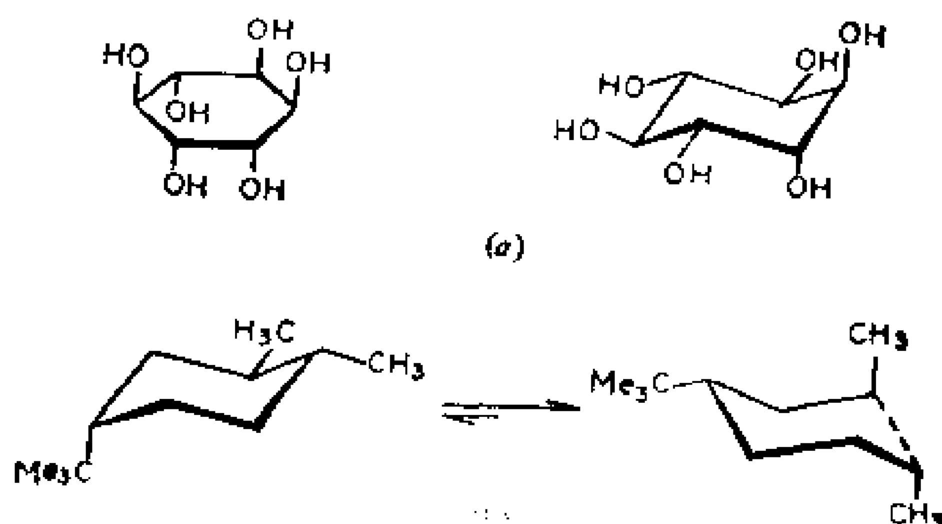
图5.109　1,4-二取代环己烷的构象

5.110 多取代环己烷的构象 Conformations of Polysubstituted Cyclohexanes

通常以较多取代基在 e 键的构象为优势。但如含有特大取

代基，如叔丁基，则该基团取 e 键的构象为优势，哪怕此时有较多取代基处于 a 键。

实例：



(a) d-肌醇的构型和优势构象

(b) (1R,2R,4S)-1,2-二甲基-4-叔丁基环己烷的构象

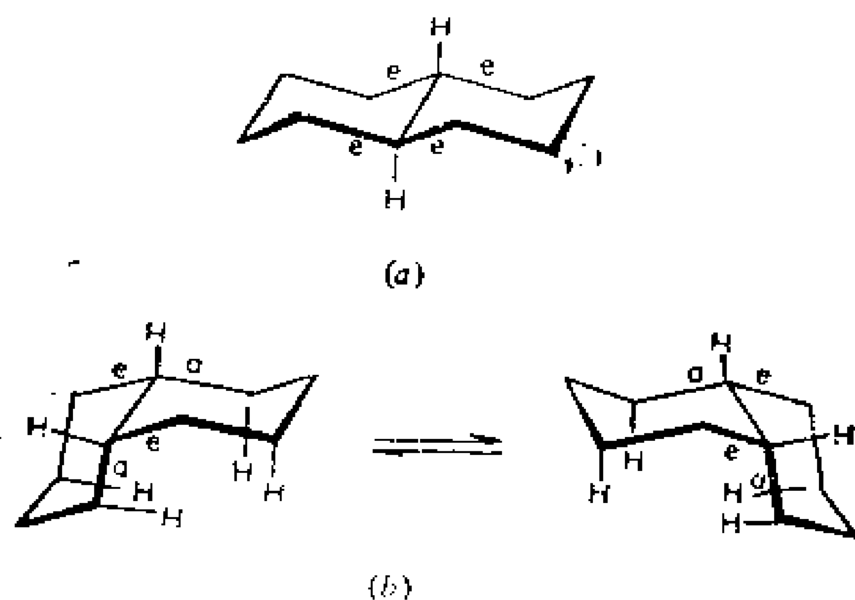
图5.110

5.111 十氢化萘的构象 Conformations of Decahydronaphthalenes

十氢化萘的两个环己烷环都以椅式构象存在，有两种不同的构型：顺式和反式。

在反-十氢化萘中，稠合碳上的氢原子在环平面的两侧，均为a键；两环间为e、e稠合，所以环不能转换（否则e、e键将变成a、a键，环即破裂），为刚性分子。环中有六个类似正丁烷的对位交叉式构象，十二个邻位交叉式构象，所以较为稳定。

在顺-十氢化萘中，稠合碳上的氢原子在环平面的同侧，一个为e键，另一个为a键；两环间为a、e稠合，所以可以转环；环中有三个对位交叉式、十五个邻位交叉式构象；而且1—H与5—H和7—H，3—H与5—H间因距离较近，有相互作用，故没有反-十氢化萘稳定。两者能量差约为11.3kJ·mol^{-1}(2.7kcal·mol^{-1})。



(a) 反式　　　　(b) 顺式

图5.111　十氢化萘的构象

中外人名对照表

Fischer, E.	费歇尔
von Baeyer, J.F.W.A.	拜耳
Newman	纽曼

第六章 多官能团化合物和混合官能团化合物

Polyfunctional Compounds and Compounds of Mixed Function

本章目录

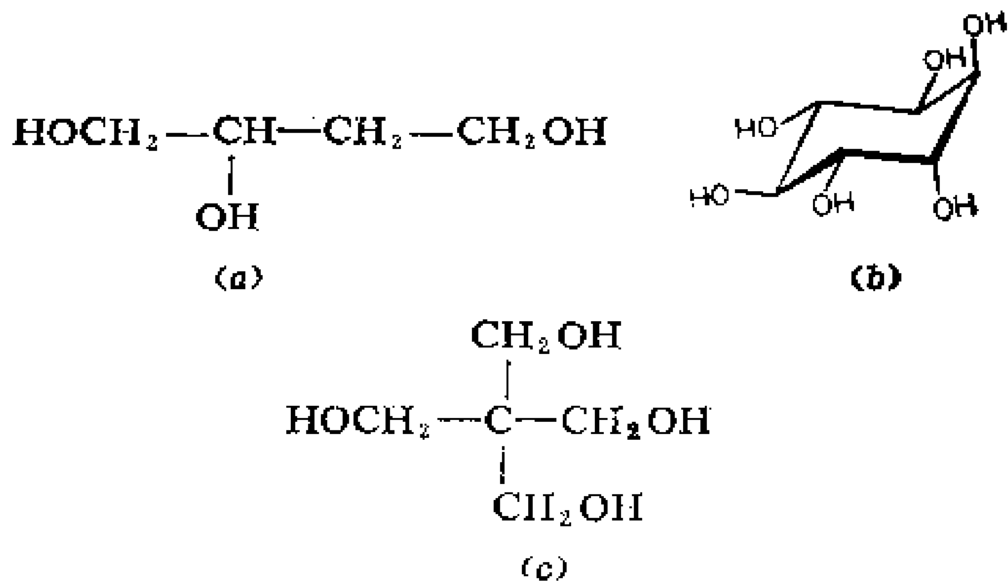
6.41 氨基糖
6.42 还原糖
6.43 Fehling溶液
6.44 Benedict溶液
6.45 Tollens试剂
6.46 脎
6.47 还原性二糖
6.48 非还原性二糖
6.49 纤维二糖
6.50 纤维素
6.51 半纤维素
6.52 淀粉
6.53 糖原
6.54 糖醇
6.55 氨基酸
6.56 α-氨基酸
6.57 中性α-氨基酸
6.58 碱性氨基酸
6.59 酸性氨基酸
6.60 α-氨基酸的构型
6.61 氨基酸的偶极离子（或两性离子）
6.62 等电点
6.63 肽类
6.64 肽键
6.65 *N*-端氨基酸残基
6.66 *C*-端氨基酸残基
6.67 低聚肽
6.68 多肽
6.69 蛋白质
6.70 结合蛋白质
6.71 结合金属蛋白质
6.72 肽或蛋白质的一级结构
6.73 肽或蛋白质的二级结构
6.74 肽或蛋白质的三级结构
6.75 肽或蛋白质的四级结构
6.76 脂蛋白
6.77 粘蛋白

本章讨论多官能团化合物和混合官能团化合物。所谓“多官能团”是指分子中含多个（两个或两个以上）同种官能团，而“混合官能团”是指分子中含两种或两种以上不同的官能团。尽管官能团的数目、种类及其可能的（分子可具有的）结合方式几乎是无限的，但我们还是把所列词汇局限在较常见类型的多官能团化合物及混合官能团化合物的范围内。

6.01 多元醇 Polyhydric Alcohols (polyols)

分子中含两个或两个以上醇羟基的化合物。

实例：



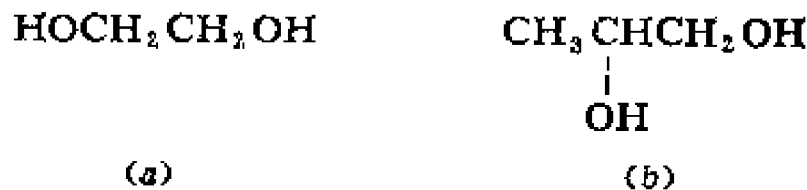
(a) 1,2,4-丁三醇 (b) d-肌醇
(c) 季戊四醇（2,2-二羟甲基-1,3-丙二醇）

图6.01

6.02 二元醇 Glycols

分子中含两个醇羟基的化合物。

实例：



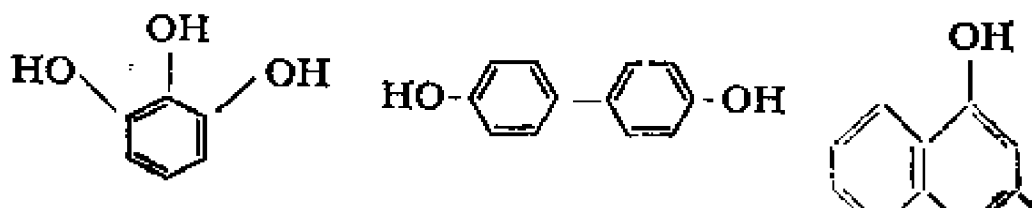
(a) 乙二醇 (b) 1,2-丙二醇

图6.02

6.03 多元酚 Polyhydric Phenols (Polyphenols)

分子中含两个或两个以上酚羟基的化合物。

实例：



6.04 醚—醇类 Ether-Alcohols

分子中既有醚键，又有醇羟基的一类化合物。

实例：



$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (a)　　$H(OCH_2CH_2)_nOH$ (c)



$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (b)

(a) 一缩二乙二醇（3-氧戊烷-1,5-二醇） (b) 二缩三乙二醇（3,6-二氧辛烷-1,8-二醇） (c) 聚环氧乙烷

图 6.04

6.05 多醚 Polyethers

分子中含两个或两个以上醚键的化合物。

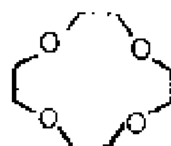
实例：



$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (a)　　$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ (b)



(c)



(d)

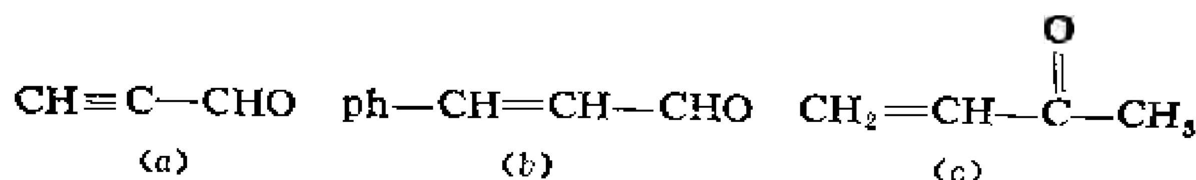
(a) 乙二醇二甲醚（2,5-二氧己烷，Glyme） (b) 一缩二乙二醇二甲醚（2,5,8-三氧壬烷，Diglyme） (c) 1,4-二氧六环 (d) 12-冠-4

图6.06

6.06 不饱和羰基化合物 Unsaturated Carbonyl Compounds

分子中既含羰基，又含烯键或炔键的化合物。

实例：



$CH\equiv C—CHO$ (a)　　ph—CH=CH—CHO (b)　　$CH_2=CH—C(=O)—CH_3$ (c)

(*a*) 丙炔醛 (*b*) β-苯基丙烯醛（肉桂醛） (*c*) 3-丁烯-2-酮

图 6.06

6.07 α, β-不饱和酸 α, β-Unsaturated Acids

与羧基相邻的碳原子具有不饱和键的羧酸。

实例：



(*a*)



(*b*)

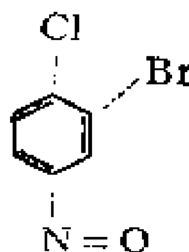
(*a*) 丙烯酸 (*b*) 2-丁炔酸

图6.07

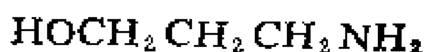
6.08 取代命名法 Substitutive Nomenclature

这种命名有机化合物最常用的方法是给予每种官能团一个特定的名称，并将此名称作为词头（前缀）放在其所连的母体化合物名称之前；也可以将官能团的名称作为词尾（后缀）连接在母体名称之后。某些官能团，例如卤素、硝基、亚硝基等则总是作为词头，此时母体为相应的烃。如果不止一个官能团具有词尾名称，例如羧酸、酰卤、酰胺、醇和胺，则位于主官能团优先顺序表（IUPAC 原则，表 6.08）中最前面的那一个应优先被选作词尾，并用来导出母体化合物的名称。

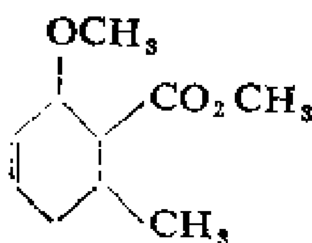
实例：



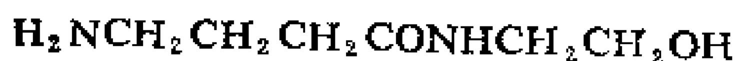
(*a*)



(*b*)



(c)



(*d*)

(*a*) 4-亚硝基-1-氯-2-溴苯 (*b*) 3-氨基-1-丙醇 (*c*) 6-甲基-2-甲氧基-3-环己烯-1-羧酸甲酯 (*d*) 4-氨基-N-(2-羟乙基)丁酰胺

图6.08

6.09 羟基酸 Hydroxy Acids

分子中既含羟基又含羧基的化合物。它可以是醇酸或酚酸。

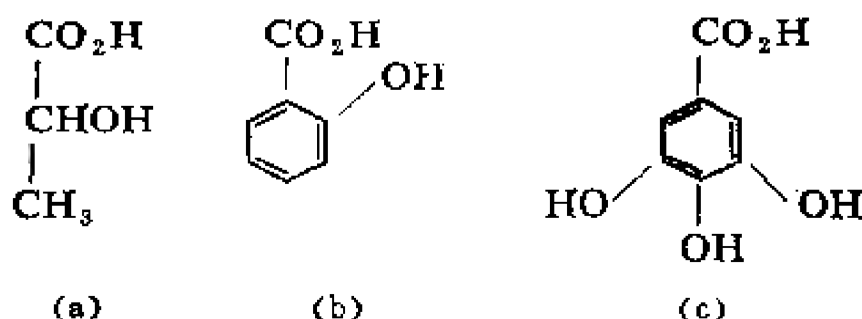
实例：

表 6.08 部分官能团优先顺序表（按递降顺序排列）

结　　　构	词 尾 名 称
阳离子	鎓
阴离子	某盐，某化物
CO_2H	羧酸*
$-SO_3H$	磺酸
$-SO_2H$	亚磺酸
$-SOH$	次磺酸
-CO-O-CO-	酸酐
$-CO_2R$	酯
-COX	酰卤
$-CON_3$	酰叠氮
$-CONH_2$	酰胺**
-CN	腈
-CHO	醛
>C=O	酮
>C=S	硫酮
-OH	醇、酚
-SH	硫醇、硫酚
$-NH_2$	胺
-O-	醚

* 当使用词尾名称"某酸"时，例如：丙酸（$CH_3CH_2CO_2H$），羧基碳原子包括在"丙"之内，而使用"某某羧酸"时，例如，环己烷羧酸（⬡$-CO_2H$），羧基碳原子则不算在烃名之内。

** 例如$CH_3CH_2CONH_2$是丙酰胺或乙烷甲酰胺，类似于词尾名称"某酸"和"某某羧酸"。词尾名称"某某甲酰胺"之方便是明显的，如1,1-丁烷二甲酰胺〔$CH_3CH_2CH_2CH(CONH_2)_2$〕。



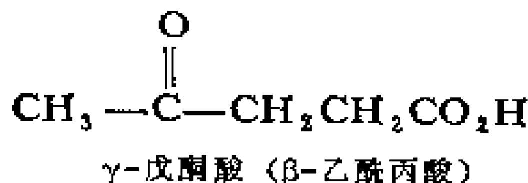
(*a*) α-羟基丙酸（乳酸） (*b*) *o*-羟基苯甲酸（水杨酸）
(*c*) 3,4,5-三羟基苯甲酸（没食子酸）

图 6.09

6.10 酮酸 Keto Acids

分子中既含酮基，又含羧基的化合物。酮基的位置通常用希腊字母 α、β、γ……表示，α-指酮基与羧基相邻，β-、γ-、分别指与羧基相隔一个、二个碳原子，其余类推。

实例：



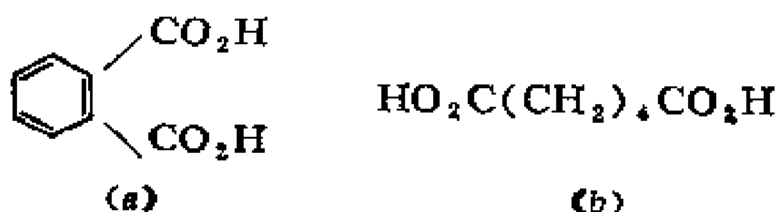
γ-戊酮酸（β-乙酰丙酸）

图 6.10

6.11 二元（羧）酸 Dicarboxylic Acids

烃分子中两个氢原子被两个羧基取代了的化合物（即分子中含两个羧基的化合物）。

实例：



(*a*) *o*-苯二甲酸（酞酸） (*b*) 己二酸（肥酸）

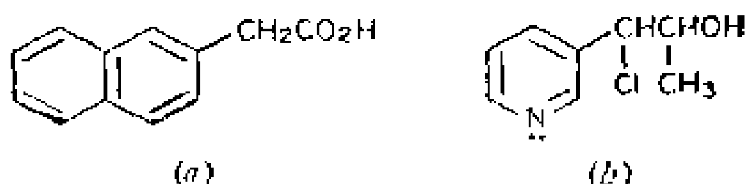
图 6.11

6.12 连接命名法 Conjunctive Names

当主官能团位于环的侧链上时，可把无环组分与环状组分

的名称相连，以组成化合物的名称。

实例：



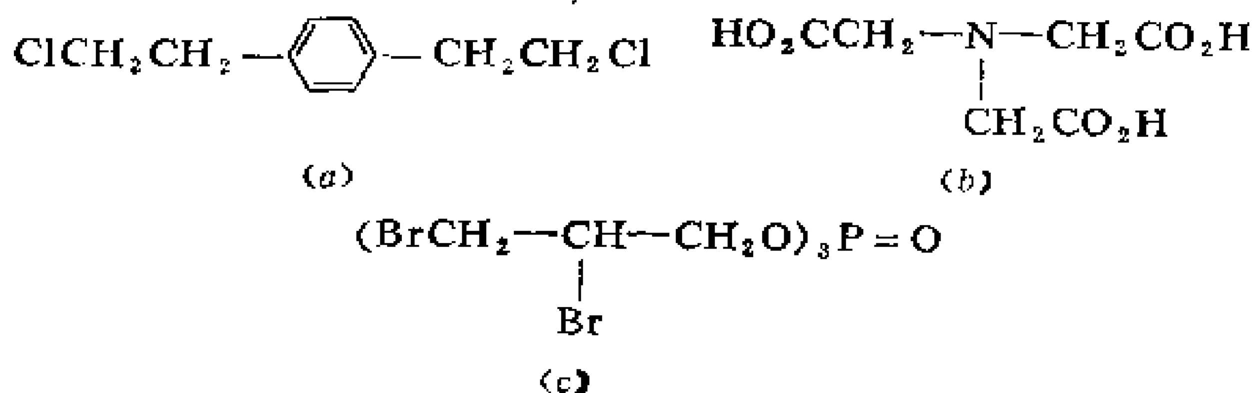
(a) 2-萘乙酸 (b) 1-氯-1-3-(吡啶基)-2-丙醇

图6.12

6.13 对称多官能团化合物 Symmetrical Polyfunctional Compounds

当分子中有多个带官能团的结构单位，且使分子具对称面（或其它对称因素）时，化合物的命名多强调重复的结构单位。

实例：



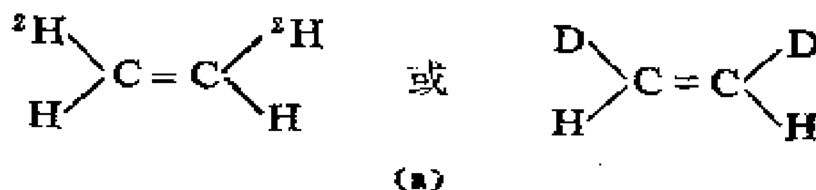
(a) 1,4-双(2-氯乙基)苯 (b) 次氮基三乙酸 (c) 磷酸三(2,3二溴丙)酯

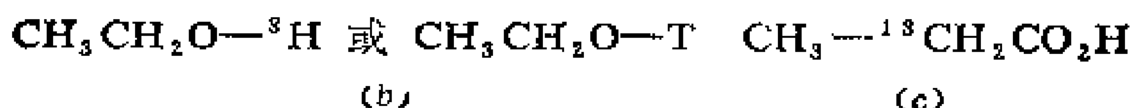
图6.13

6.14 同位素标记化合物 Isotopically labeled Compounds

用同位素代替了具有普通质量数的相应原子的化合物。

实例：





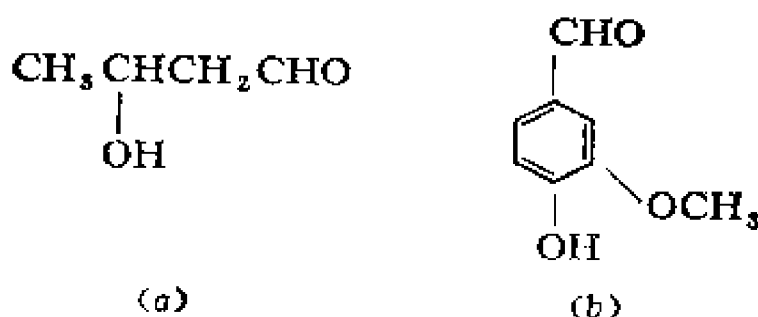
(a) 顺—1,2-二氘乙烯 (b) O-氚乙醇 (c) [2-^{13}C]丙酸

图6.14

6.15 羟醛 Hydroxyaldehydes

分子中既含羟基，又含甲酰基（即醛基）的化合物。自然界中有无数这种类型的化合物。

实例：



(a) β-羟基丁醛 (b) 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛（香草醛）

图6.15

6.16 碳水化合物 Carbohydrates

碳水化合物也称糖类，是多羟基醛或多羟基酮，或水解后生成多羟基醛或多羟基酮的化合物。其中许多符合经验式 $C_m(H_2O)_n$，故有碳水化合物之称。

6.17 糖类 Sugars

糖类与碳水化合物在本质上相同。但过去"糖类"一词一般指结构不太复杂、分子量较低的水溶性碳水化合物。

实例：葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）和麦芽糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）都属于糖，而淀粉（$C_6H_{10}O_5$）$_n$过去只能称为碳水化合物，不算糖。

6.18 戊糖 Pentoses

含有五个碳原子的糖。

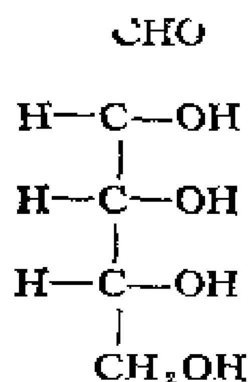


图6.18 D-(－)-核糖 (Fischer投影式)

6.19 己糖 Hexoses

含有六个碳原子的糖。

实例：

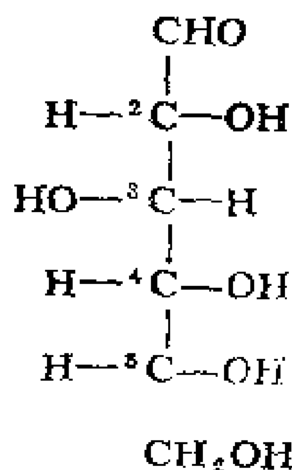


图 6.19 D-(＋)-葡萄糖 (Fischer投影式)

6.20 醛糖 Aldoses

含有醛基的糖。

实例：核糖 (图6.18) 和葡萄糖 (图6.19) 都是醛糖

6.21 酮糖 Ketoses

含有酮基的糖。

实例：

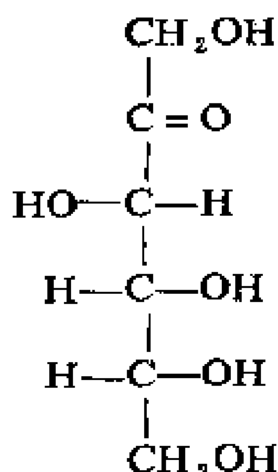


图 6.21　D-(－)-果糖（Fischer投影式）

6.22　戊醛糖　Aldopentose

含有醛基的五碳糖。如D-(－)-核糖（图6.18）。

6.23　戊酮糖　Ketopentose

含有酮基的五碳糖。

实例：

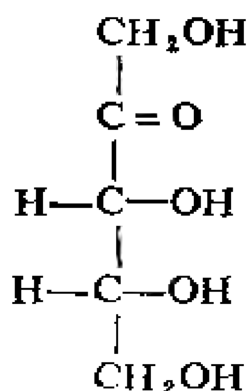


图6.23　D-核酮糖（D-阿东糖）

6.24　己醛糖　Aldohexose

含有醛基的六碳糖。如D-(＋)-葡萄糖（图6.19）。

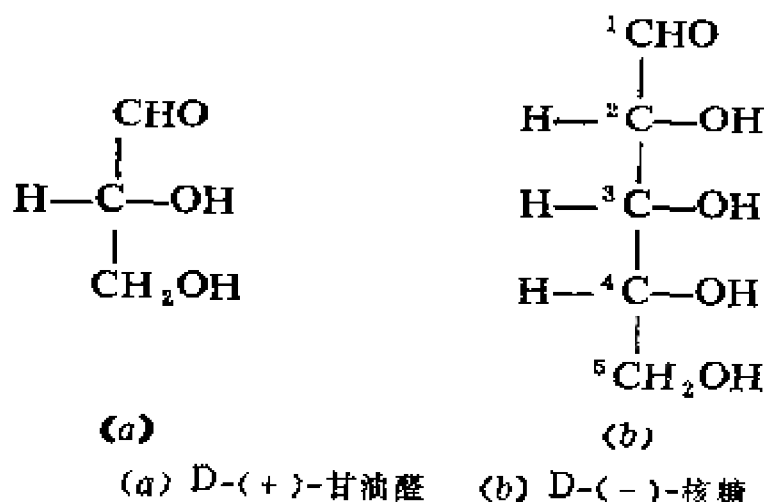
6.25　己酮糖　Ketohexose

含有酮基的六碳糖。如D-(－)-果糖（图6.21）。

6.26　D-和L-构型　D-and L-Configuration

由 Emil•Fischer 提出的一种构型标志（见5.33）。过去经常用以表示各种糖的相对构型，其参考物是（+)-和（－)-葡萄糖对映体。

实例：Fischer 原来用 d和l表示构型，但是为了避免与实测的旋光方向混淆，由Rosanoff建议用小号的大写字母 D 和L 表示与（+）-和（－）-葡萄糖相关的构型。在证明了（+）-葡萄糖中手性原子C-5 的构型（图 6.19）与最简单的糖——（+）-甘油醛（下图 a）的构型相同之后，后者就被确定为相对构型的基准化合物。D-(+)-葡萄糖实际是（2R，3S，4R，5R)-2，3，4，5，6-五羟基己醛，但研究碳水化合物（或糖）的化学家们发现，保留D-和 L- 构型是方便的，在Fischer投影式中，与末端-CH_2OH相连的碳上的羟基在右侧的糖都属于D-系，因此，下图（b）为D-(－）-核糖，意即其中C-4 的构型与（+）-甘油醛中手性碳的构型相同。



(a) D-(+)-甘油醛　(b) D-(－)-核糖

图6.26

6.27 单糖 Monosaccharides

单糖与二糖和多糖不同，是不能水解成更小糖分子的糖类。

实例：核糖、葡萄糖和果糖（图6.18、6.19和6.21）都是单糖。

6.28 二糖 Disaccharides

水解时只能生成两分子单糖的糖类化合物。水解时生成约 2—10分子单糖的糖类属于低聚糖或寡糖。

实例：蔗糖。水解时生成一分子 D-(+)-葡萄糖（图6.19）和一分子 D-(-)-果糖（图6.21）

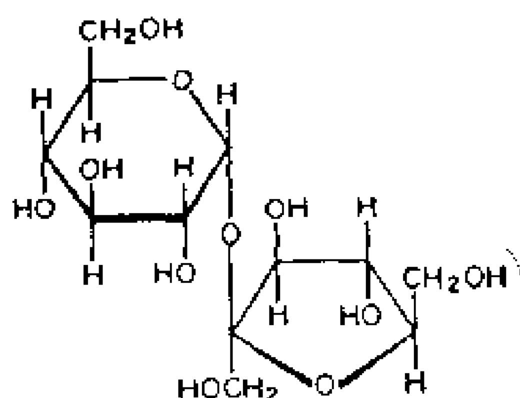


图6.28 蔗糖

6.29 多糖 Polysaccharides

水解时能生成很大数目（>10）单糖分子的碳水化合物。

实例：淀粉（见6.52）和纤维素（见6.50）

9.30 糖的环状半缩醛 Cyclic Hemiacetals of Sugars

醛糖或酮糖的分子内半缩醛。

实例：D-（+）-葡萄糖能生成几种环状半缩醛，其中最稳定的是由 C—5 上的羟基与醛基加成生成的环状半缩醛，这个特定的羟基最有利于成环，因为由它生成的环状半缩醛是立体（空间）张力最小的六员椅式环。在水溶液中葡萄糖的开链式与其环状半缩醛呈平衡状态，由于在此过程中生成了一个新的手性中心（异头碳原子），所以可有两种差向异构体（下图*a*和*c*）。正是因为这个动态平衡的存在，才使（+)-葡萄糖具有变旋现象（见 5.75)。这两种环状异构体分别用α和β表示。α-异构体指的是在D-系糖的 Fischer 投影式中，异头碳原子上的苷羟基位于右侧，而L-系糖，则位于左侧。换句话说，α-指糖苷羟基与决定构型（D-或 L-）的羟基位于同侧的；β异构体与α-异构体恰好相反，即位于异侧的。

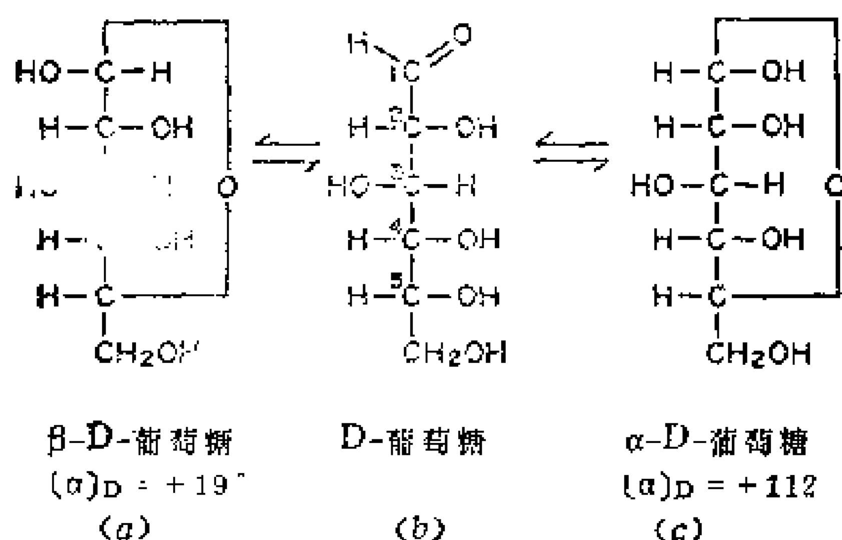


图6.30 葡萄糖的环状半缩醛和变旋作用（平衡后，溶液的$[\alpha]_D = +52.5°$）

6.31 吡喃糖 Pyranoses

环内含一个氧原子的六员环状半缩醛或缩醛糖，按母体吡喃命名。

实例：图6.30（c）的环状半缩醛就是α-D-葡萄吡喃糖。

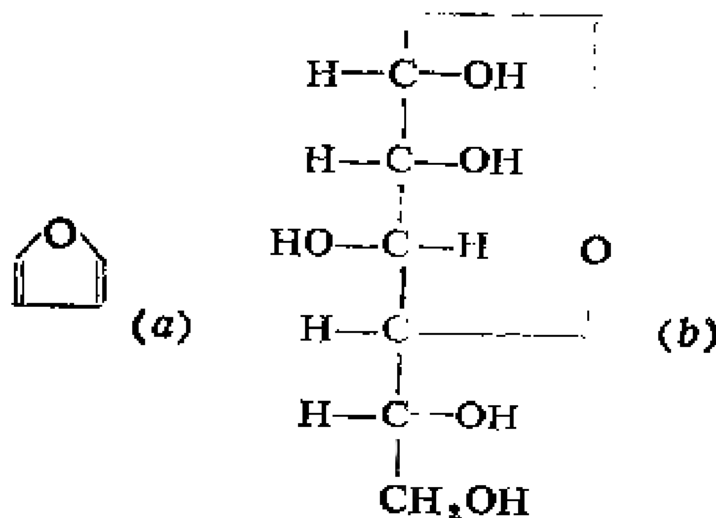


图6.31 吡喃

6.32 呋喃糖 Furanoses

环内含一个氧原子的五员环状半缩醛糖和缩醛糖，按母体呋喃命名。

实例：



（*a*）呋喃（*b*）α-D-葡萄呋喃糖

图6.32

6.33 苷（或甙）类 Glycosides

糖的环状缩醛结构的通称。

实例：

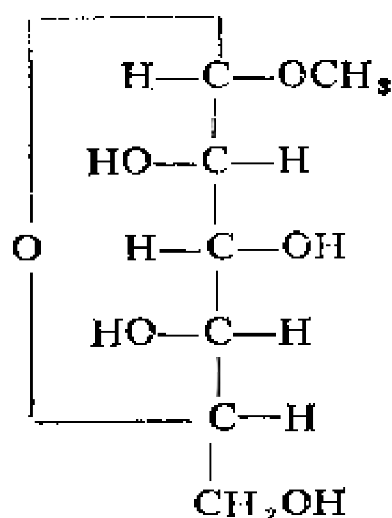


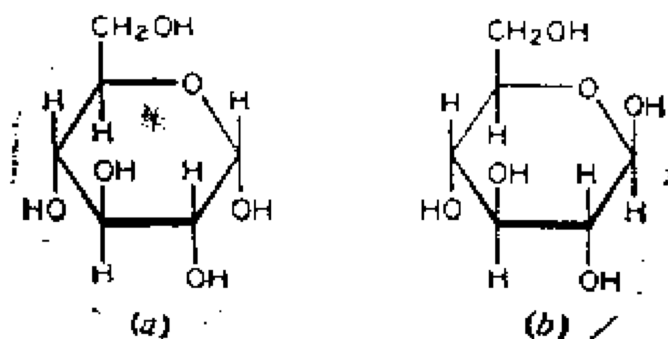
图6.33 β-L-葡萄吡喃糖甲苷（β-L-葡萄糖甲苷）

6.34 Haworth式 Haworth Formulas

（W.N.Haworth，1883—1950）

Haworth式是糖的环状半缩醛和缩醛的透视式。这种表示方法是把五员环或六员环画成水平垂直于纸面的平面五边形或六边形，取代基写在该平面的上下。

实例：下图（*a*）和（*b*）分别相应于同种异头物的Fischer投影式图6.30（*c*）和（*a*）。



α-D-葡萄糖(*a*)和β-D-葡萄糖(*b*)的Haworth透视式

图 6.34

6.35 糖类的无张力式 Strainfree Formulas of Sugars

吡喃糖的较稳定的椅型构象式(必要时可能为其它构象)。

实例：α-D-葡吡喃糖甲苷（下图）。该结构与 Haworth 式（图6.34 a）和 Fischer 投影式（图6.30 c）相关。可以看到，在 α-D-葡糖甲苷中除异头碳的 CH_3O-外，所有较大的基团都位于平伏键，而在 β-D-葡糖甲苷中则全部较大的基团都位于平伏键。

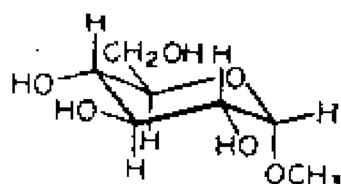
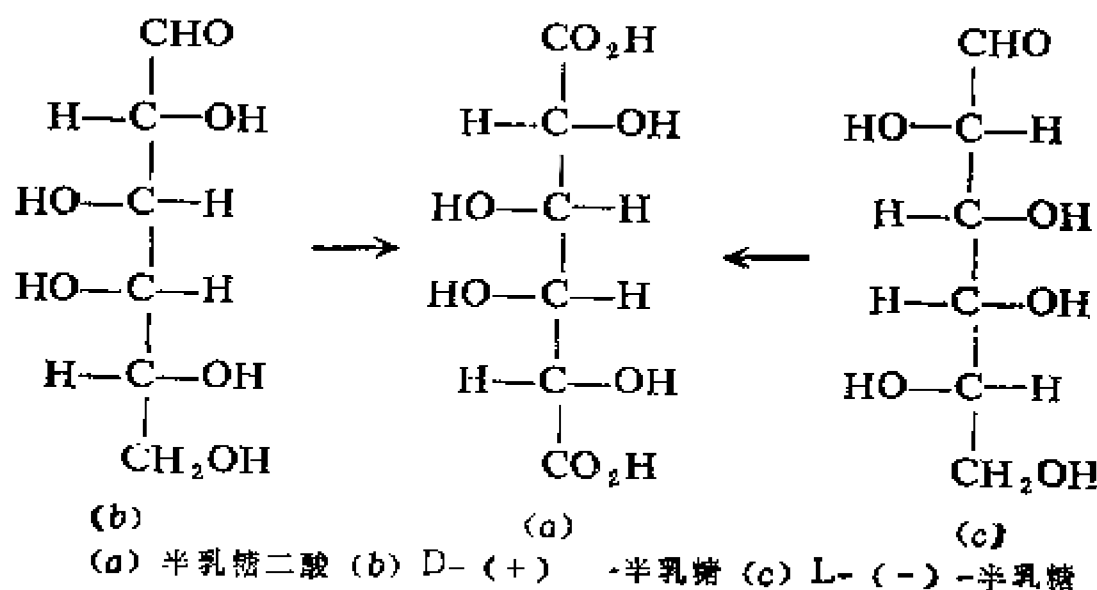


图6.35 α-D-葡吡喃糖甲苷（无张力式）

6.36 糖二酸 Glycaric Acids

醛糖两端氧化生成的二元羧酸。

实例：半乳糖二酸（下图a）。该酸无旋光性，是D-(+)半乳糖或L-(-)-半乳糖（下图b和c）以硝酸氧化的产物。



(*a*) 半乳糖二酸 (*b*) D-(+)-半乳糖 (*c*) L-(-)-半乳糖

图 6.36

6.37 糖醛酸 Uronic Acids

醛糖分子中仅末端 $-CH_2OH$ 被氧化成 $-CO_2H$ 的产物。

实例：

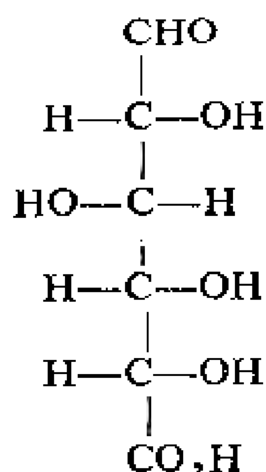


图6.37 D-葡糖醛酸

6.38 糖酸（醛糖酸） Glyconic Acids (Aldonic Acids)

糖的醛基被羧基取代的一元羧酸（或糖的醛基被氧化成羧基的产物）。

实例：

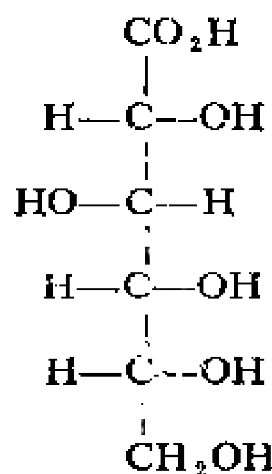
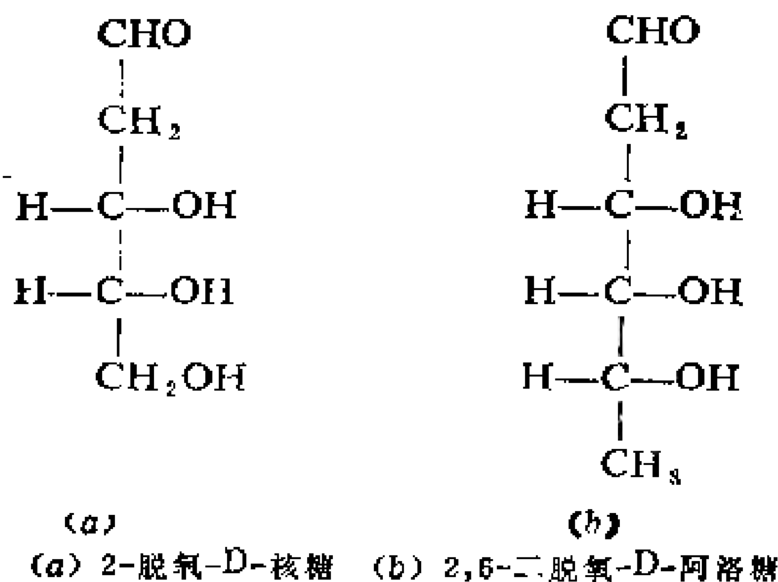


图6.38 D-葡糖酸

6.39 脱氧糖 Deoxysugars

分子中一个或几个 $-OH$ 被 H 取代了的糖类。词头“脱(de-)”是个通用词头，其后紧接被去掉的原子的名称。

实例：



(a)　　　　(b)

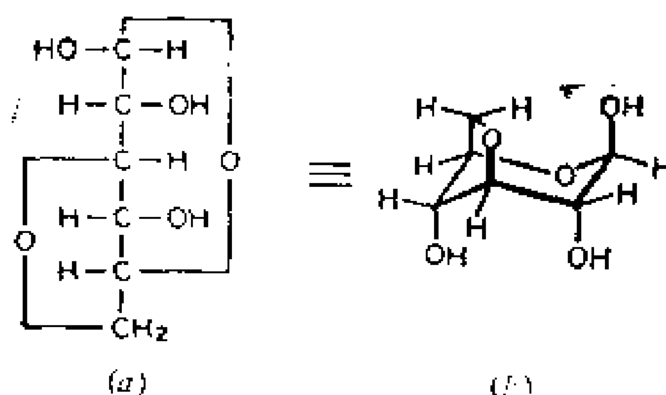
(a) 2-脱氧-D-核糖　(b) 2,6-二脱氧-D-阿洛糖

图 6.39

6.40　脱水糖　Anhydrosugars

分子内已经脱去水分子的糖类。

实例：



(a)　　　　(b)

(a) Fischer投影式　(b) 椅式透视式

图6.40　3,6-脱水-β-D-葡吡喃糖

6.41　氨基糖　Amino Sugars

分子中一个（或几个）羟基被一个（或几个）氨基取代了的醛糖。

实例：

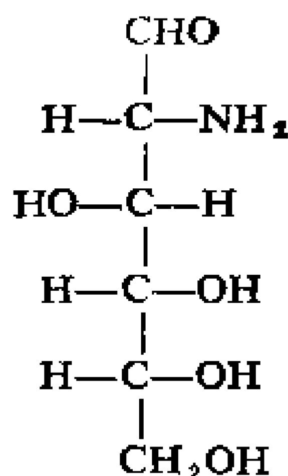


图6.41 2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖（2-D-葡糖胺）

6.42 还原糖 Reducing Sugars

分子中具有醛基（以游离或环状半缩醛形式存在）或α-羟基酮基的糖类，因此能还原很温和的氧化剂，如Cu^{2+}或Ag^{+}。

6.43 Fehling溶液 Fehling Solution

（H。von Fehling，1812—1885）

Fehling溶液是含有酒石酸阴离子的 Cu^{2+}碱性溶液。其中含有的酒石酸阴离子能与 Cu^{2+} 配合，并使之保持在溶液中。这是经常用来检验还原糖存在与否的一种温和氧化剂。

6.44 Benedict溶液 Benedict Solution

（S.R.Benedict，1884—1936）

Benedict溶液是含有柠檬酸阴离子的Cu^{2+}碱溶液。柠檬酸离子能与Cu^{2+}配合，并保持 Cu^{2+}在溶液中。Benedict 溶液是经常用以检验还原糖存在与否的一种温和氧化剂。

6.45 Tollens试剂 Tollens Reagent

（B.C.Tollens，1841—1919）

一种含有〔$Ag(NH_3)_2$〕$^+$ 的溶液，也是经常用以检验还原糖存在与否的一种温和氧化剂。

6.46 脎 Osazone

苯肼（或取代苯肼）与还原糖反应的产物。在脎分子中含有两个苯肼残基。

实例：

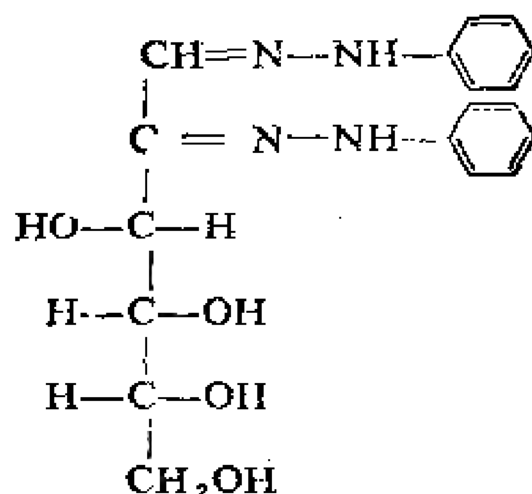


图6.46 D-葡糖（苯）脎

6.47 还原性二糖 Reducing Disaccharides

易被温和氧化剂如 Cu^{2+}（Fehling溶液或 Benedict溶液）氧化，并生成还原型铜（Cu_2O）的二糖类。

实例：α-麦芽糖，即 4-O-（α-D-葡吡喃糖基）-β-D-葡吡喃糖（下图）。在该二糖中。氧化的部位是右边环的半缩醛（一个潜在的醛基），而不是左边环的缩醛。

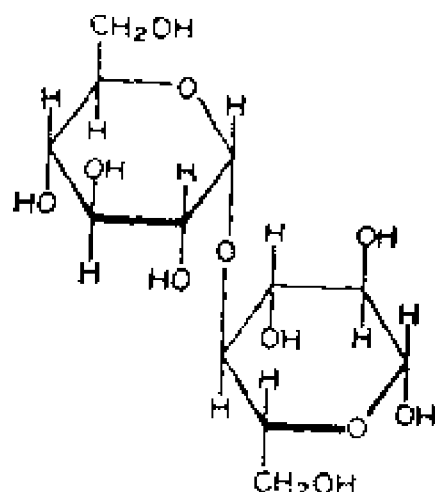


图6.47 4-O-（-α-D-葡吡喃糖基）-β-D-葡吡喃糖（α-麦芽糖）

6.48 非还原性二糖 Nonreducing Disaccharides

不易被温和的氧化剂，如Cu^{2+}所氧化的二糖类。

实例：蔗糖（图6.28）。这类糖分子中既无醛基，又无半

缩醛官能团。

6.49 纤维二糖 Cellobiose

即 4-O-(β-D-葡吡喃糖基)-β-D-葡吡喃糖（下图）。是由两个D-葡萄糖单元组成的二糖，其结合方式为β-1，4-苷键（或甙键），即一个β-D-葡萄糖的苷羟基与另一个β-D-葡萄糖的4-羟基脱水而成的葡糖苷。纤维二糖是纤维素经酶水解的产物。

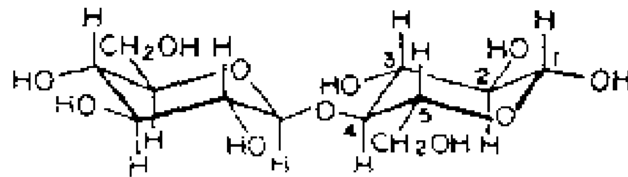


图6.49 4-O-(β-D-葡吡喃糖基)-β-D-葡吡喃糖（纤维二糖）

6.50 纤维素 Cellulose

由D-葡萄糖单元按β-1，4-苷键结合形成的长链高分子聚合物。它是植物细胞壁的主要成分。棉花的纤维素分子大约由3000个D-葡萄糖单元组成。

6.51 半纤维素 Hemicelluloses

除纤维素外植物细胞壁的主要成分。它们与纤维素无关，是由其它多糖组成的，其中许多含戊醛糖单元。

实例：聚木糖是由许多吡喃型D-木糖以β-1，4-苷键结合的一种半纤维素。

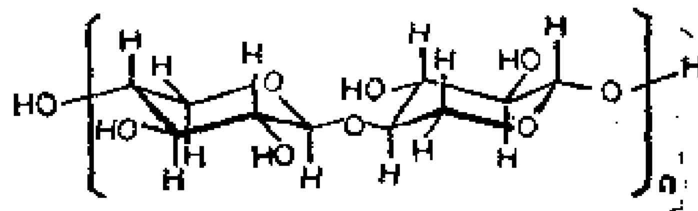


图6.51 聚木糖

6.52 淀粉 Starch

由D-葡萄糖单元组成的自然界中的多糖。

实例：植物来源的淀粉主要有两种结构，一种叫直链淀粉，约由250—300个葡萄糖单元组成，其结合方式似纤维素，但不是β-1，4-苷键，而是α-1，4-苷键。用淀粉酶水解得麦芽糖（图6.47），其构象式（椅式透视式）如下图。另一种叫支链淀粉，约含1,000个葡萄糖单元。其结构带有分支，因为除α-1，4-苷键外，还含有α-1，6-苷键。

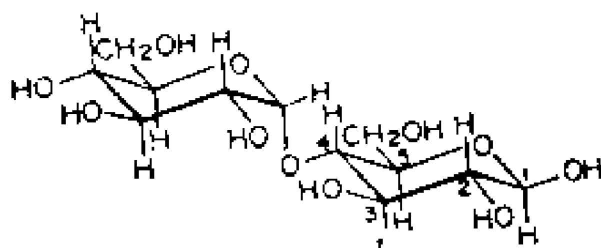


图6.52　4-O-（α-D-葡吡喃糖基）-β-D-葡吡喃糖（α-麦芽糖）

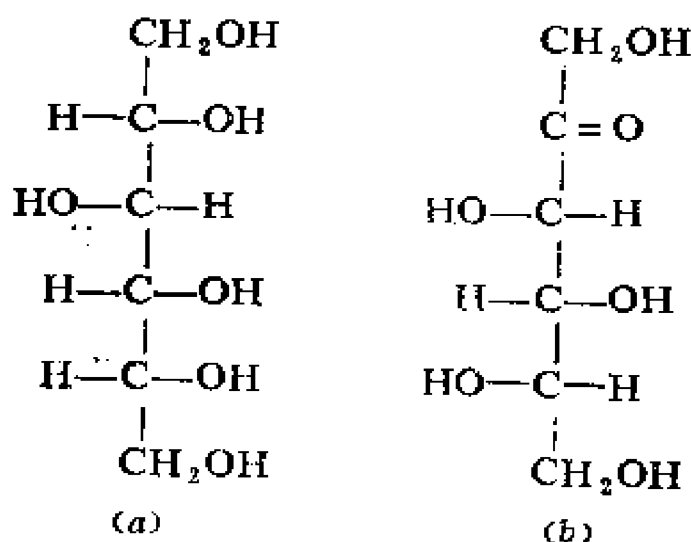
6.53　糖原（元）　Glycogen

也称肝糖或动物淀粉，是D-葡萄糖的分子量（约10^6以上）极大的聚合物。糖原遍及动物的原生质，并形成其储备糖。

6.54　糖醇　Sugar Alcohols

与己糖密切相关的多元醇，因此，大多数是己六醇。

实例：山梨醇（下图*a*），是D-葡萄糖的还原产物，也是L-山梨糖（下图*b*，一种己酮糖）的还原产物之一。



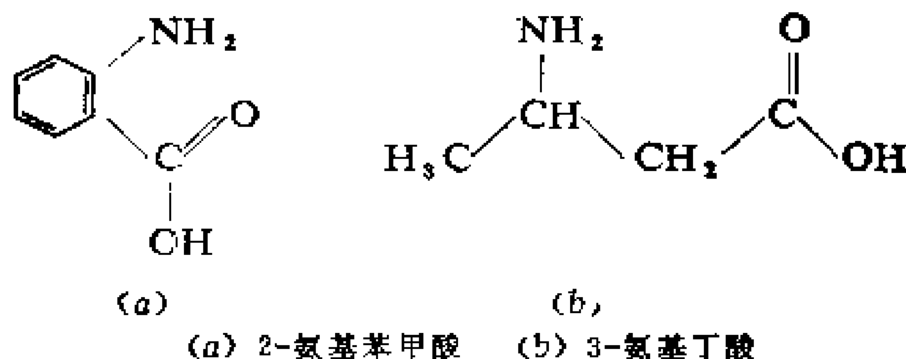
（*a*）山梨醇　（*b*）L-山梨糖

图6.54

6.55 氨基酸 Amino Acids

分子中既含氨基，又含羧基的一类化合物。

实例：



(a) 2-氨基苯甲酸 (b) 3-氨基丁酸

图6.55

6.56 α-氨基酸 α-Amino Acids $RCH(NH_2)CO_2H$

分子中既含氨基，又含羧基，且此二官能团连接在同一个碳原子上的一类化合物，是蛋白质（见后）水解的最终产物。

实例：在有生命的物质中天然存在的蛋白质组成中的氨基酸只有约25种是常见的，其中有八种是体内不能合成的，为了

表6.56 必需氨基酸

结构式	名称	缩写
$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)CO_2H$	L-(+)-缬氨酸	Val
$(CH_3)_2CHCH_2-CH(NH_2)CO_2H$	L-(−)-亮氨酸	Leu
$CH_3CH_2CH(CH_3)-CH(NH_2)CO_2H$	L-(+)-异亮氨酸	Ile
$CH_3CH(OH)-CH(NH_2)CO_2H$	L-(−)-苏氨酸	Thr
$CH_3S(CH_2)_2-CH(NH_2)CO_2H$	L-(−)-蛋氨酸	Met
$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)CO_2H$	L-(−)-苯丙氨酸	Phe
(吲哚-3-基)$-CH_2-CH(NH_2)CO_2H$	-(−)-色氨酸	Trp
$H_2N(CH$ [illegible] $-CH(NH_2)CO_2H$	(-赖氨酸	Lys

维持人体的健康，必须从食物中摄入。这八种必需氨基酸列在下表中，表中包括结构、名称和由三个字母组成的缩写（在表示α-氨基酸时经常使用）。

6.57　中性α-氨基酸　Neutral α-Amino Acids

分子中酸性基团（羧基）数目等于碱性基团（氨基或取代氨基）数目的α-氨基酸类。

实例：表6.56中的前七种氨基酸。

6.58　碱性氨基酸　Basic Amino Acids

分子中碱性基团数多于酸性基团数的α-氨基酸类。

实例：赖氨酸（Lys，表6.56）、组氨酸（His，下图）。

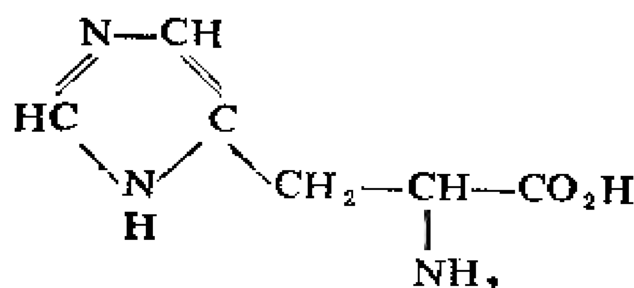
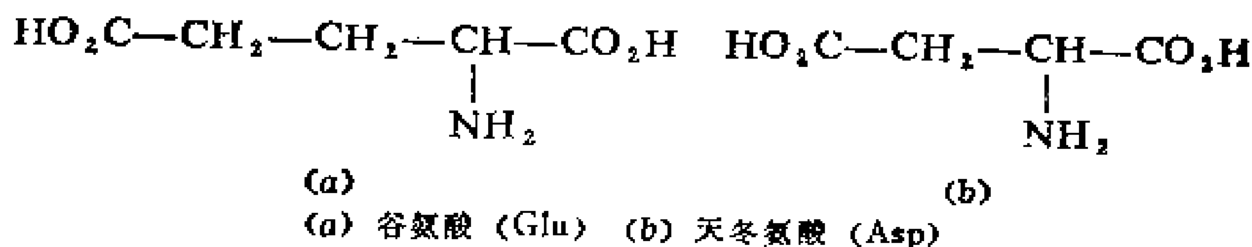


图6.58　组氨酸

6.59　酸性氨基酸　Acidic Amino Acids

分子中酸性基团数多于碱性基团数的α-氨基酸类。

实例：



(a) 谷氨酸（Glu）　(b) 天冬氨酸（Asp）

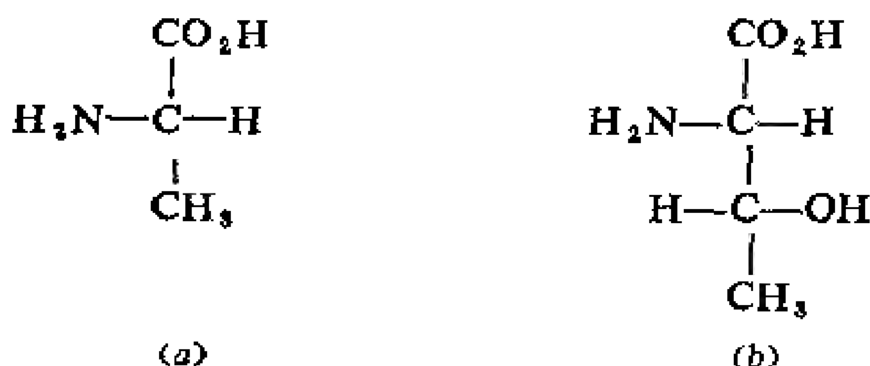
图6.59

6.60　α-氨基酸的构型　α-Amino Acid Configuration

天然存在的α-氨基酸中，既连氨基又连羧基的手性碳原子的构型几乎都是相同的，并为(*S*)-型。

实例：如果我们将通式 $RCH(NH_2)CO_2H$ 中的 $-CO_2H$、NH_2、H和 $-R$ 基分别看作为相当于甘油醛中的 $-CHO$、

$-OH$、$-H$ 和 $-CH_2OH$ 基，那么（S）-氨基酸的构型与 L-（-）-甘油醛的相同。因此，过去把这些氨基酸称为 L-系。但目前此种标志不再通用，以每个手性碳原子的绝对构型（R）或（S）代替之。



(a)　　　(b)

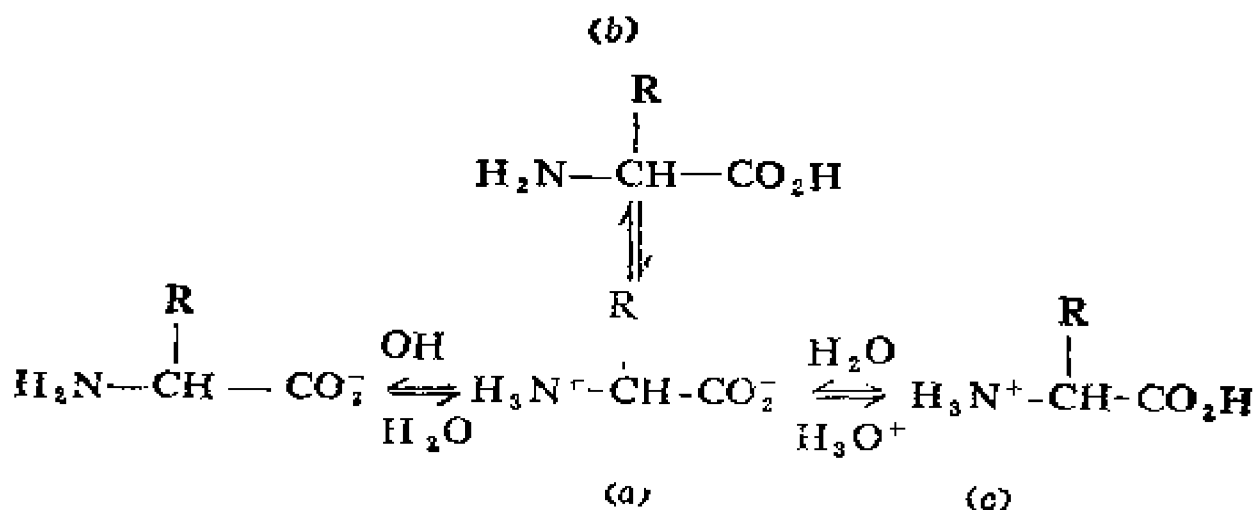
(a)（S）-丙氨酸 (b)（2S，3R）-2-氨基-3-羟基丁酸（L-苏氨酸）

图6.60

6.61 氨基酸的偶极离子（或两性离子） Dipolar Ion (or Zwitterion) of Amino Acids

氨基酸的正、负电荷分离的内盐形式，是质子在分子内从羧基转移到氨基上的产物。

实例：氨基酸的偶极离子形式（下图 a）与非偶极形式（下图 b）呈动态平衡，在未加入酸或碱的溶液中，偶极离子的浓度取决于羧基相对酸性和氨基相对碱性的大小，其值又都受 R 基本性的影响。加入酸或碱将使平衡分别向结构（c）或（d）移动（下图）。



(b)

(a)　　　(c)

(*a*) 两性离子　(*b*) 中性形式　(*c*) 酸式　(*d*) 碱式

图6.61　α-氨基酸的各种形式

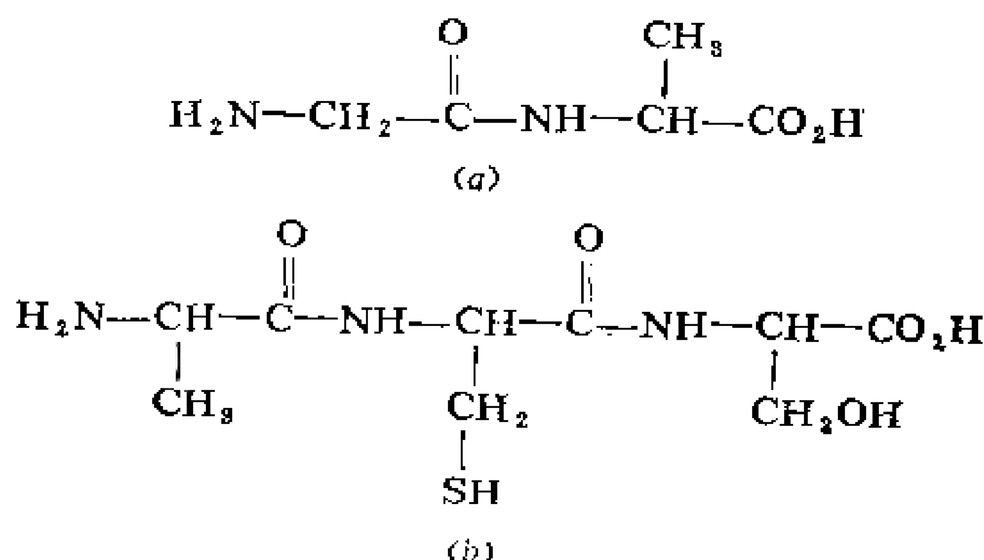
6.62　等电点　Isoelectric Point

当氨基酸的阳离子形式（图 6.61 *c*）与阴离子形式（图 6.61 *d*）的浓度相等时溶液的pH值。在此pH 值的溶液中，即使通电（在电场中），氨基酸也没有净的迁移。此时，偶极离子（图6.61 *a*）的浓度最大。*R* 基结构不同，等电点也不同，故等电点是各种氨基酸的特性常数。

6.63　肽类　Peptides

氨基酸的聚合物，可视为一个氨基酸的-NH_2 与第二个氨基酸的羧基中的-OH脱水而生成的产物。

实例：甘氨酰丙氨酸　(Gly·Ala，下图 *a*）是个常见的二肽，水解后生成两分子氨基酸。书写肽的结构时，习惯上把肽链骨架（主链）写成一直链，游离的 H_2N- 末端写在主链的左端，游离的-CO_2H 末端写在主链的右端，侧链-R 写在主链上下。



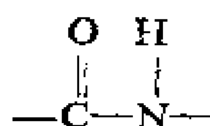
(*a*) 二肽，甘氨酰丙氨酸（Gly·Ala）

(*b*) 三肽，丙氨酰半胱氨酰丝氨酸（Ala·CySH·Ser）

图6.63

6.64　肽键　Peptide Linkage

肽分子中两个氨基酸间脱水形成的酰胺键：



6.65 N-端氨基酸残基 N-Terminal Amino Acid Residue

肽分子中含游离氨基的末端氨基酸残基。

实例：图6.63（*b*）中左端的丙氨酰基。

6.66 C-端氨基酸残基 C-Terminal Amino Acid Residue

肽分子中含游离羧基的末端氨基酸残基。

实例：图6.63（*b*）中右端的丝氨酸残基。

6.67 低聚肽 Oligopeptides

也称寡肽，约含2—10个氨基酸单元的肽类的通称。

6.68 多肽 Polypeptides

通常指分子中含许多氨基酸残基（约＞10）、分子量大都小于10,000的肽类。

6.69 蛋白质 Proteins

分子量约为10,000～40,000,000的多肽类。蛋白质组成大多数生命体系干重的75%。例如，胰岛素由51个氨基酸组成，分子量约6,000（5,734），被认为是最小的蛋白质，因为在溶液中，在金属离子作用下迅速的结合成分子量约为12,000的质点。

6.70 结合蛋白质 Conjugated proteins

与非蛋白质物质（辅基，见13.05）结合的蛋白质。

6.71 结合金属蛋白质 Conjugated Metalloproteins

与金属结合的蛋白质。

实例：血红蛋白和肌红蛋白的亚铁血红素辅基中含有铁原子。

6.72 肽或蛋白质的一级结构 Primary Structure of a Peptide or Protein

组成肽链（或肽骨架）的氨基酸残基的排列顺序。

6.73 肽或蛋白质的二级结构 Secondary Structure of a peptide or protein

由多肽主链本身相互作用形成的螺旋结构。

实例：许多蛋白质的螺旋结构是由肽键>N-H上的氢原子与邻近肽键>C=O上的氧原子之间的氢键形成的α-螺旋排列。

6.74 肽或蛋白质的三级结构 Tertiary Structure of a Peptide or Protein

蛋白质某一侧链上的基团与其它侧链上的基团相互作用而产生的结构。这种相互作用决定蛋白质螺旋结构被折叠的方式和总的形状。

实例：经 X-衍射分析证明肌红蛋白和血红蛋白具有三级结构，呈三维空间排列，其共价的二硫键（-s-s-）和Van der Waal引力帮助决定它们特有的折叠形式。

6.75 肽或蛋白质的四级结构 Quaternary Structure of a peptide or Protein

肽或蛋白质的四级结构阐明由亚基聚集成较大复合物的方式。

6.76 脂蛋白 Lipoproteins

辅基是类脂或脂肪的结合蛋白质。脂肪是典型的甘油三脂肪酸酯，如硬脂酸或软脂酸的甘油酯。

6.77 粘蛋白 Mucoproteins

辅基是糖的结合蛋白质。

中外人名对照表

Fischer, E.	费歇尔
Rosanoff	卢森诺夫
Haworth, W.N.	哈沃斯

von Fehling, H.	斐　　林
Benedict, S.R.	本尼迪特
Tollens, B.C.	土　　伦
Van der Waal	范德瓦尔

第七章　分离技术和物理性质

Separation Techniques and Physical Properties

本 章 目 录

7.01 回流 Refluxing

将液体转变为蒸气，再冷凝之，并不断使冷凝液回到原来进行蒸发的容器中的过程。

7.02 蒸馏 Distillation

在一个叫做蒸馏瓶的容器中，将液体转变为蒸气并收集其

冷凝液到叫做接受器的第二个容器中的过程。

7.03 Raoult's定律 Raoult's Law

(F.M.Raoult.1830—1901)

在某液体混合物上面，A组分的分压P_A等于该液体中A组分的摩尔分数与在指定温度下纯A的蒸气压P_A^o之积：

$P_A = X_A \cdot P_A^o$

7.04 理想溶液 Ideal Solution

遵守Raoult定律的溶液。该溶液具有各组分性质的加权平均值的性质，并且每一种组分的分子间相互作用不因其它成分的存在而受到影响。

7.05 相对挥发度α Relative Volatility,α

在特定温度下，组成某理想溶液的两成分各自蒸气压的比值。习惯上，较易挥发的纯组分的蒸气压P_A^o作为分子，即α＞1。

$$\alpha = \frac{P_A^o}{P_A^o} = \frac{P_A/X_A}{P_B/X_B} = \frac{P_A \cdot X_B}{P_B \cdot X_A}$$

由于分压P_A和P_B与气相中A和B的摩尔数成正比，故可用气相中两组分的摩尔分数Y_A和Y_B代替之，因此

$$\alpha = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A}$$

7.06 气液平衡 Vapor-Liquid Equilibrium

在任何特定温度下，液体混合物的气相组成和与之处于平衡状态的液相组成是相关的。

实例：图7.06表示A和B两组分的理想混合物的典型气液平衡相图。

7.07 分馏 Fractional Distillation

蒸馏液体混合物，使其中易挥发的组分首先分出，接着那些沸点较高的组分依次分出。

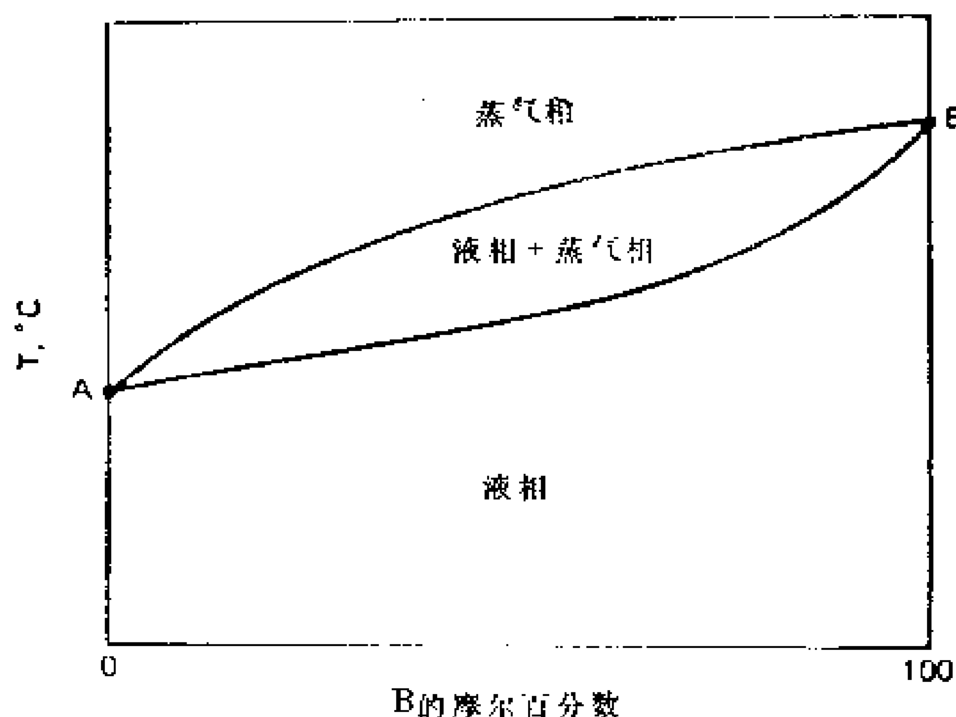


图7.06 液一气平衡相图

实例：图7.06及图7.07的二元混合物，假定欲蒸馏的混合物的组成以X_1代表。将此混合物加热到它的沸点t_1，并使此时与该液相平衡的开始少量蒸气冷凝，得到的是组成为X_2，沸点为t_2的冷凝液。与液体X_2平衡的蒸气则具有组成X_3。这种假想的连续蒸馏若重复进行直到获得很少量的沸点为t_4的纯碎A为止。在蒸馏时，为了达到好的气液平衡，将惰性填料装在蒸馏瓶上的柱中。许多设备齐全的实验室及许多工业上使用的分馏柱以盘或孔板为填料，来增加气液平衡。

7.08 理论板 Theoretical Plate

在分馏柱中，能得到完全气液平衡的一块板。实际上这不可能，故它是理想板。即使在最好的蒸馏条件下，欲得到平衡也需要几块板。

实例：图7.08中，用梯级t_1X_1，t_2X_2，t_3X_3所代表的在液气平衡曲线内的虚线指出经过与蒸气一次平衡化，即一次平衡阶段后的液相组成的改变；故此变化等于一个理论板所能完成的结果。图7.07中，能够将其中较易挥发组分增多到相当于由X_1代表的液相组成到由X_3所代表的液相组成的分馏柱被认为是有两

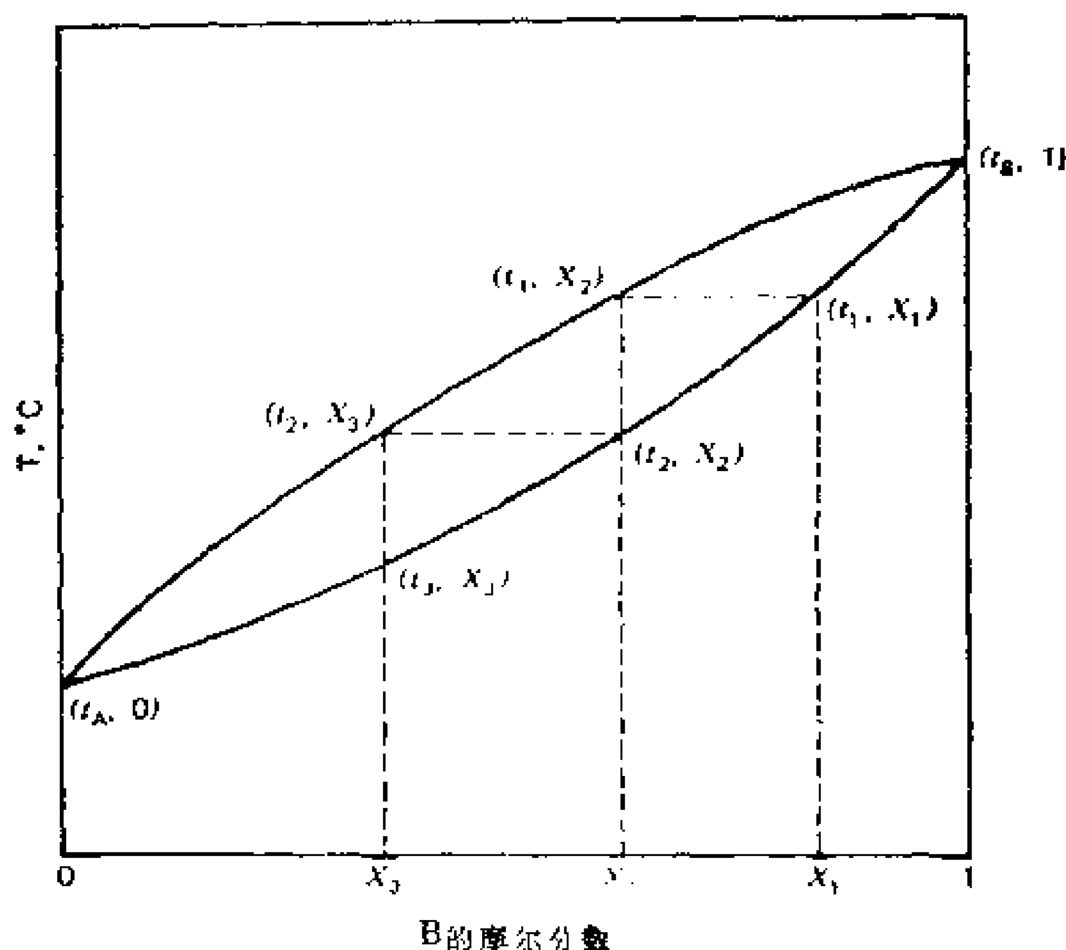


图7.07 表明两个理论板效率的温度-组成曲线

个理论板的效率。

7.09 等板高度 Height Eguivalent to a Theoretical Plate(HETP)

可产生相当于一个理论板的分离效率的填料柱的高度。

实例：柱的高度除以理论板总数为一个特定柱的等板高度。测定理论板数，需要下述条件：(a)一个标准二元试验混合物的气-液相图(图7.06)，即已知其相对挥发度α；(b)蒸馏瓶中这个混合物的组成和特定操作条件下冷凝液组成的测定方法。并蒸馏装置要在完全回流条件下进行直到与柱操作有关的一切都处于恒定状态后，取出少量冷凝液供分析。得到了这些数据，板数n就可从公式求得：

$$n = \frac{1}{\log\alpha} \log\frac{X_D^A/X_D^B}{X_S^A/X_S^B}$$

α是相对挥发度，X_D^A和X_D^B分别为蒸馏液或头馏液中A和B的摩尔分数，X_S^A和X_S^B分别为蒸馏釜或蒸馏瓶中A和B的摩尔分数 。这个方程式由Fenske制定。

7.10 回流比 Reflux Ratio

在蒸馏装置中，冷凝回到柱中液体的量与接受器中所收集的液体量之比。

7.11 共沸混合物 Azeotrope

在恒定温度下馏出的有一定组成的两种或多种液体混合物。此体系不遵守Raoul's定律；即在特定温度下总压力不等于各自分压之和。共沸混合物中各组分不能用分馏的方法分离。

7.12 最低共沸物 Minimum Boiling Azeotrope

在低于各组分沸点下沸腾的共沸混合物。此溶液对Raoul's定律产生(最大)正偏差。

实例：图7.12为一最低共沸混合物的典型液气平衡相图。按重量计算含乙醇96.0%和水4.0%的水醇恒沸混合物，78.17℃沸腾。而纯乙醇78.3℃，水100.0℃沸腾。水、苯和乙醇可形成一在64.9℃(760mm)沸腾的三元共沸混合物。

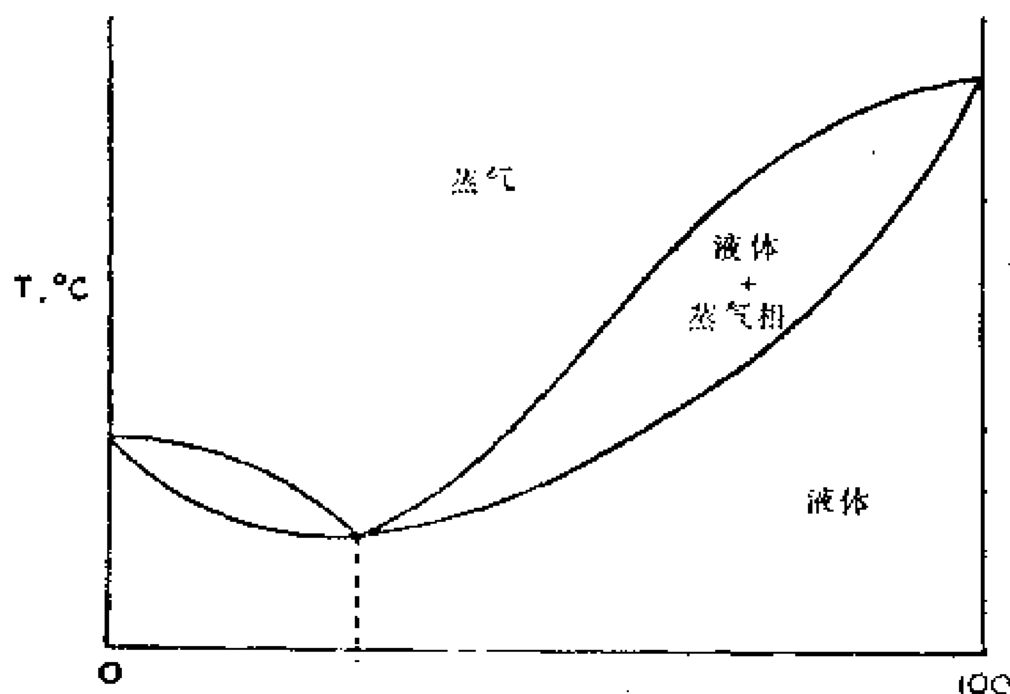


图7.12 一个典型的最低共沸混合物

7.13 最高共沸混合物 Maxinum Boilling Azeotrope

在高于其任一组分的沸点之下沸腾的共沸混合物。此种溶液对Raoul's定律产生（最大的）负偏差。

实例：由20.2%HCl和79.8%水组成的HCl和水的共沸混合物在108.6℃沸腾，而气体HCl的沸点为－80℃。

7.14 摩尔沸点升高常数 Molal Boiling Point Elevation Constant, K_b

纯液体（溶剂）在含一摩尔（每1000g溶剂有一摩尔溶质）非挥发性溶质中沸点的增加。该值为一常数，即与溶质的性质无关。

实例：一摩尔乙二醇 $(CH_2OH)_2$ 水溶液的沸点是100.512℃，因而水的摩尔沸点升高常数Kb是0.512℃m^{-1}

7.15 沸点升高常数 Ebullioscopic Constant

与7.14为同义词。

7.16 萃取蒸馏 Extractive Distillation

在蒸馏过程中，为了增加待分离组分的相对挥发度，将一沸点高于样品中所有各组分沸点的溶剂加到含气液混合物样品的蒸馏塔中的蒸馏过程。此溶剂起到类似于层析柱中的固定相（见红外）的作用。它与样品中各成分有不同程度的作用，因此便于样品中组分的分离。

7.17 水蒸气蒸馏 Steam Distillation

水与较高沸点互不相溶液体的混合蒸馏。水可使该高沸点液体在接近水的沸点时相对迅速地蒸馏出来。之所以这个过程有可能存在，是由于在任何温度下该体系的总蒸气压等于在这个温度下水的蒸气压和此液体蒸气压之和。水蒸气起到帮助高沸点物质从蒸馏瓶中转移到接受器中的作用。

实例：溴苯在157℃沸腾，而用水蒸气蒸馏它在95℃蒸出。原因是在这个温度下，溴苯的蒸气压是120mmHg，水的蒸汽压是640mmHg，总蒸汽压等于一个大气压（760mmHg）。

7.18 闪点 Flash Point

一种物质的蒸气在空气中欲被火焰点燃前，必须加热达到的温度。闪点是对某一物质可燃性的衡量。

实例：某汽油的闪点约为－45℃，而某润滑油的闪点约为230℃。

7.19 燃点（自动着火温度） Ignition Temperature(Spontaneous Ignition Temperature)

在无火焰存在时，某可燃性蒸气与空气的混合物着火的温度。

实例：戊烷和空气的混合物加热至约300℃就立刻着火，二硫化碳的着火温度约为100℃，在蒸气浴中加热就可使它着火。

7.20 爆炸限度 Explosive Limits

当某蒸气与空气（或氧气）混合并碰到电火花或其它火源，发生爆炸的浓度范围。

实例：戊烷与空气的混合物，其中戊烷占1.5—7.5%（以体积计），是可爆炸的。如增加或减少戊烷的量，则不能爆炸，氢气在空气中的爆炸范围是4～74%；当然，有纯氧存在时，爆炸范围扩大得多，以致任何比例的氧与氢混合都是非常危险的。

7.21 色谱 Chromatograph

一种根据混合物中各组分在固定相与移动相之间的分配而进行的分离过程。

7.22 吸附色谱 Adsorption Chromatography

固定相即吸附剂是固体的色谱。混合物中各组分的分离依据是它们对吸附剂的相对亲合力，这是历史最早的色谱技术。

实例：最早期例子之一即从其它带色有机植物材料分离出叶绿素的操作过程。是将植物提取物的混合物通过氧化铝柱，再用苯之类的溶剂洗脱而完成。由于柱上出现隔开的色带，故

称之为色谱法。

7.23 柱色谱 Columm Chromatography

将固定相置于柱中，待分离物质的混合物也装入柱中的一类色谱方法。当各种不同的溶剂通过柱时，混合物中各成分通过吸附又解吸的联合过程在固定相和溶剂相之间进行分配。在操作条件下吸附程度最小和最易解吸的物质，最先被洗脱。

实例：7.22所叙述的有关叶绿素的实验是柱色谱方法的一例子。这一技术也应用于液—液(见7.26)和气—液（见7.27)分配色谱。

7.24 分配系数 Partition Coefficient

在一定温度下当一纯粹物质在两不相混溶相中溶解达到平衡时，它存在于两相中数量的比值。

7.25 薄层色谱 Thin-Layer Chromatography(tlc)

一种特殊类型的吸附色谱。在玻璃板或塑料板上，涂一层固体吸附剂，再将很少量待分离的组分（溶质）的溶液点在其上，板的底部则浸在某种溶剂或几种溶剂的混合物中，板置于密闭的容器中，此时溶剂通过待分离样品向板的上部扩散，各种不同组分按其分配系数的大小相应地向上移动。

实例：

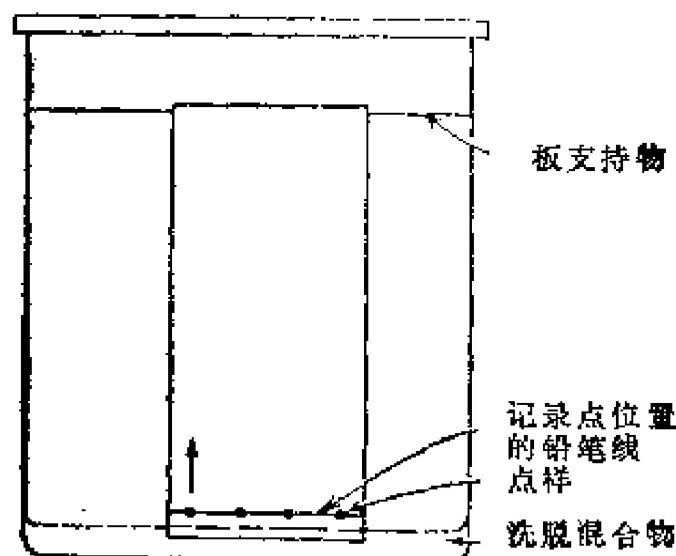


图7.25 薄层层析的装置

7.26 液-液分配色谱 Liquid-Liquid Partition Chroma toqraphy

一种色谱方法。其固定相是附在惰性固体表面上的液体。

7.27 气-液分配色谱 Gas-Liquid Partition Chromatography (glpc, vpc or glc)

这种分配色谱法是将混合物样品在热的惰性气体气流中通过而气化。固定相成薄膜状分散在多孔惰性载体表面。这种技术常称glc，它已使挥发性物质的分离工作发生了巨大变化。

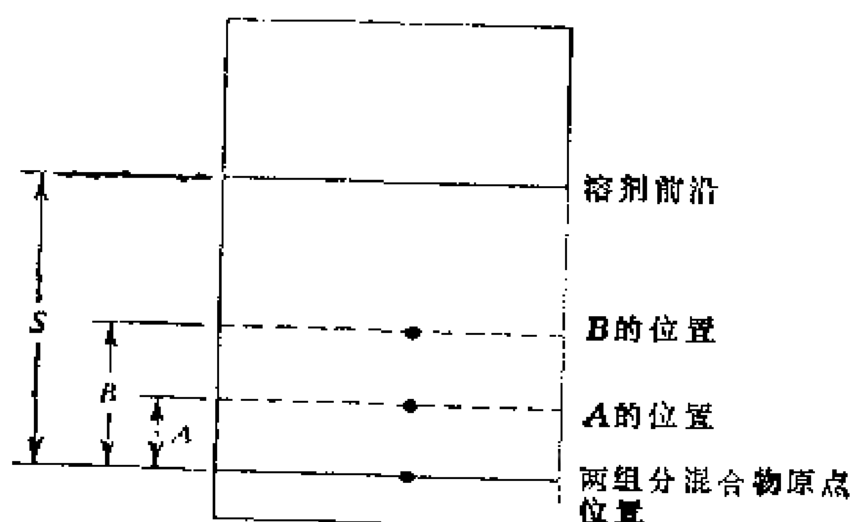
7.28 纸色谱 Paper Chromatography

一种液-液分配色谱，其中溶质混合物中的各组分通过它们的不同分配系数而分离。这是一种介于吸附在纸面的水相和能使组成分以不同速度向纸上部移动的洗脱剂之间的分配。

实例：类似于图7.25，但玻璃板换作纸条的一种特殊方法。

7.29 R_f值 R_f Value

在tlc或纸色谱中溶质移动的距离与溶剂前沿移动距离之比。当溶剂前沿已距原点相当远时进行测量。



$$R_f(A)=\frac{A}{S} \quad R_f(B)=\frac{B}{S}$$

图7.29 A和B的R_f值

实例：按常规，将化合物A和B所组成的混合物点在靠近底部的板上或纸条上，如图7.29，再将纸条或板置于具有洗脱剂的容器中，经过适当时间后，可看到洗脱剂的位置，如图7.29。

上的链状原子组成，洗脱相常是甲醇水溶液或乙晴水溶液。

液体分配色谱技术由于采用小球状填料（直径5～10μm），在较小直径（5mm）柱中高压(100—5000泊）下操作，以及应用化学结合于固体填料上的固定相，因而大为改进。用这种类型柱（通常不长于10—25cm）操作的色谱称为高效液相色谱或高压液相色谱（hplc）；逆相色谱是最广泛使用的各种hplc之一。

7.35 热导检测器 Thermal Conduct.vity Detector

应用于许多glpc仪器中，它的原理是当一种气体通过热的热敏电阻时，热敏电阻的温度以及电阻随气体的热导性而变化。在纯载体气(由于其低热导性多为氦气)和带有微量组成分之一的类似载体气流之间，作为电阻函数测得的热导性差别，可用Wheatstone桥电流检出。骤然因载气中存在有样品组分之一而引起的与其浓度成正比的电阻的改变就在记录器上示出。

7.36 氢火焰检测器 Hydrogen Flame Detector

使用氢作为载气的，qlpc仪器。此类型检测器设计原理是根据纯氢燃烧产生火焰和被样品中存在的少量有机物稀释的同量氢所产生的火焰亮度不同而来，火焰温度的改变也可通过热电偶测量出来。

7.37 火焰电离检测器 Flame Ionization Detector

灵敏度几乎为热导检测器10^3倍的一种检测器。它的功用是根据绝大多数有机物在氢火焰中都可形成离子，这些离子可通过与一对具相反电荷的电极测出。

7.38 电子俘获检测器 Electron Capture Detector

对含电负性原子的化合物极为灵敏，检测池中阴极是由掺杂有一种发射β-射线的元素（通常是氚或^{63}Ni）的金属箔制成。当加电动势于该检测池时，由阴极发射的β-射线向阳极移动，产生电流。如果将一具高电子亲合力的化合物引入池中，它捕获电子成为负离子，使电场削弱。这种变化被适当的记录

下来。这类检测器对含卤素、羰基和硝基的化合物有很强的选择性，但对除芳香烃之外的烃类则灵敏度较低。

7.39 离子交换色谱 Ion Exchange Chromatography

用于无机离子和氨基酸分离的一种色谱技术。它是根据样品中的离子与固定相中的离子交换，固定相通常是某些芳香氢原子被适当官能团取代的聚苯乙烯树脂。

7.40 阳离子交换树脂 Cation Exchange Resin

溶液中的阳离子被离子交换树脂所提供的质子交换。此种交换树脂是交联的聚苯乙烯，呈球状。聚合物或树脂的芳环已被磺化（或羧基化），因此具有 $-SO_3H$（或 $-COOH$）官能团。

实例：金属阳离子M^{n+}与强酸性阳离子交换树脂的交换取决于下列平衡：



$$n[P-SO_3H]+M^{n+}\rightleftharpoons(P-SO_3)_nM+nH^+$$

在有一个弱的羧酸阳离子的交换树脂中存在类似的平衡：



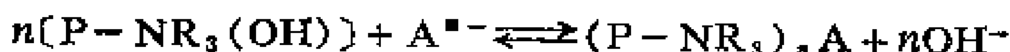
$$n[p-CO_2H]+M^{n+}\rightleftharpoons(P-CO_2)_nM+nH^+$$

p代表聚合的聚苯乙烯，弱酸性离子交换树脂对质子有较大亲合力，故为了交换某个离子需要较高pH值。

7.41 阴离交子换树脂 Anion Exchange Resin

能提供OH^-阴离子与溶液中阴离子进行交换的树脂。

实例：与强碱性交换树脂（烷基季铵盐）的平衡是：



$$n[P-NR_3(OH)]+A^{n-}\rightleftharpoons(P-NR_3)_nA+nOH^-$$

与弱碱性离子交换树脂（铵盐）存在类似平衡：



$$n[P-NH_3(OH)+A^{n-}\rightleftharpoons(P-NH_3)_nA+nOH^-$$

弱碱性离子交换树脂与羟基具有较高亲合力，故对某离子进行交换需要较低pH。

7.42 摩尔凝固点降低常数 Molal Freezing Point Depression Constant, K_f

在非离解性溶质中，一摩尔纯液体（每1000g溶剂含一摩尔

溶质)的凝固点降低值。此值是每种溶剂的特征性质，也是与溶质性质无关的常数（只要是非离解性溶质）。

实例：纯苯的冰点为5.5℃，当2.40g联苯(分子量154)溶解于75.0g苯中，该溶液冰点降低1.06℃(ΔT)。苯的摩尔冰点下降常数K_f则可从下式算出：

$$K_f = \frac{\Delta T}{\text{重量摩尔数}} = \frac{1.06}{0.208} = 5.1℃cm^{-1}$$

因此，一摩尔的任何有机溶质的苯溶液应0.4℃凝固。

7.43　冰点下降常数Cryoscopic Constant

与摩尔凝固点下降常数为同义词。

7.44　Van't Hoff因子　*i* Van't Hoff Factor

(J.H.Van't Hoff, 1852—1911)

实测冰点下降数（ΔT）与根据非离解溶质计算的冰点下降常数（m·Kf）之比：

$$i = \frac{\Delta T}{mK_f}$$

*m*是溶液的摩尔数，K_f是溶剂的冰点下降常数。

实例：100%的H_2SO_4有常规冰点（−12℃），o-苯甲酰基苯甲酸的H_2SO_4溶液的Van't Hoff因子为4的事实说明了图7.44中的反应发生同时得到4个质点。

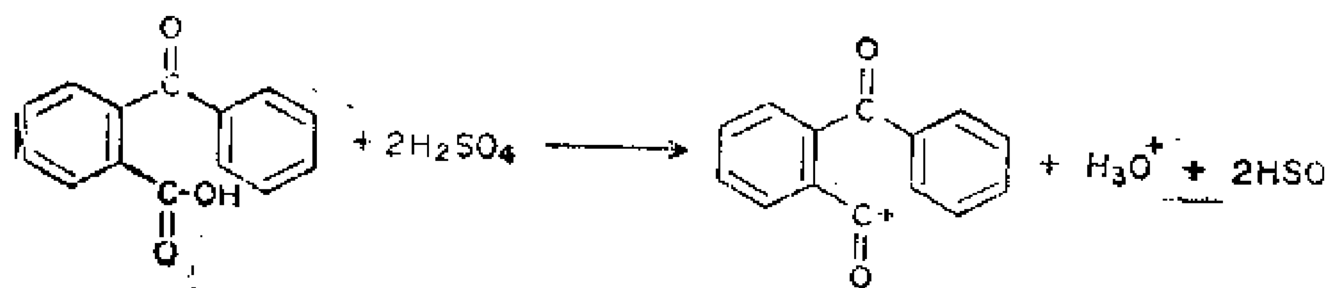


图7.44　o—苯甲酰苯甲酸的电离

7.45 粘度（粘度系数），η Viscosity (Coefficient of Vitscosty), η

阻碍任何流体流动的量度。阻碍愈大，则粘度愈高，粘度系数η是与粘度可交换使用的一个名词，以泊为单位（J.L.M. Poiseuille，1799—1869），相当于$10^{-1}kgm^{-1}s^{-1}$。η通常由液体通过圆筒形管的流速来测定。

7.46 粘度指数 Viscocity Index

作为温度函数的粘度的变化的量度。优良的滑润剂具有较低的粘度指数。

7.47 粘度计 Viscometer

测量粘度的仪器。它有各种类型。三种通用的测量方法是：测定样品流过一校正管的速度，测定一个小球在液体中降落的速度，测定在一定角速度下，旋转充满液体的两同心管之一所需的力。

7.48 折光指数，n Refraction Index n

光线通过物质的表观速度（c'）与通过真空速度（c）之比：$n=\frac{c}{c'}$。作为光波长函数的物质折光率的变化称色散。液体的密度及折光指数在纯液体的鉴定中很有用，因为分子折射度〔R〕可由下式计算得到。

$$[R]=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$$

M是物质分子量，n是折光率，d是密度（与n在同样温度下测得）。测量折光指数一般使用钠光D线。

7.49 依数性 Colligative Properties

溶液的性质主要取决于离解质点的浓度，与这些质点的性质无关。例如：摩尔凝固点降低和摩尔沸点升高。

7.50 半透膜 Semipermeable Membrane

只允许某种类型的分子透过而不允许其它分子透过的膜。

实例：将蔗糖水溶液置管底部有一半透膜（例如：玻璃纸）的U型管一侧支管中，将纯水置另一侧，水将渗透进入蔗糖溶液中，这是因为膜一侧水的浓度高于另一侧，且只有水可透过这个膜而糖则不能。

7.51 渗透 Osmosis

只允许溶液中一种分子通过半透膜，而其它类型分子不能通过的过程。

7.52 渗透压 Osmotic Pressure π

由于选择性渗透的结果，在平衡时，半透膜一侧所产生的流体静压。

实例：下图U型管中半透膜两侧具有不同的静压力，如纯溶剂是水，溶液为蔗糖液，则两管中高度之差即渗透压的量度。渗透压π很象气体方程式（$PV=nRT$）中的P（压力），即

$$\pi V = nRT$$

π是渗透压（单位为大气压），n等于溶解于V容积（升）中溶质的摩尔数，R是气体常数（0.08206 Latm $K^{-1}mol^{-1}$），T是绝对温度。

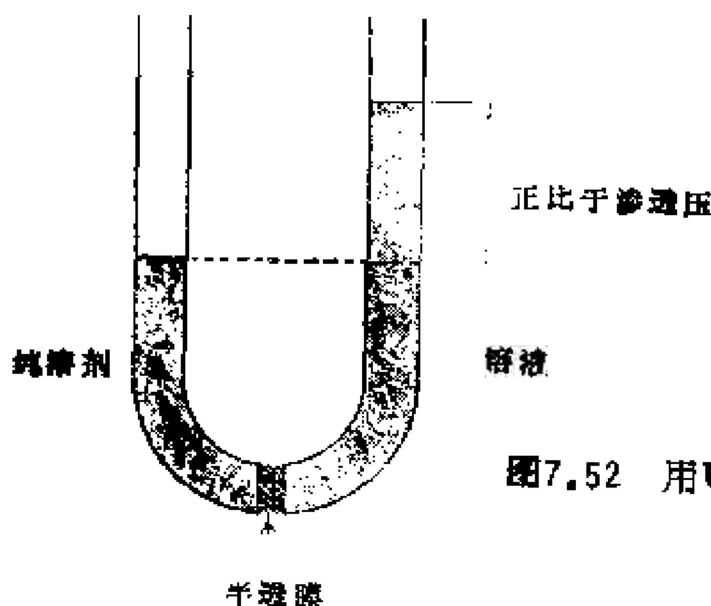


图7.52 用U型管测量渗透压的装置

7.53　反渗透　Reverse Osmosis

应用外部压力迫使某种溶剂向通常预期方向相反的渗透过程。

实例：如图7.52，在平衡时，向管右侧施以压力，水就可以通过半透膜流向U-管左侧。这就是用来使水脱盐的最重要方法之一。

7.54　极性键　Polarized Bond

当两不同原子成键时，原子不均等共享电子对所形成的键。

如：

$$\overset{+\longrightarrow}{\text{H—Cl}}$$

7.55　电偶极 μ　Electric Dipole

以极性键为特微的偶极。即正负电荷不重合。

7.56　电偶极矩μ Electric Dipole Moment μ

一个具方向性的量（矢量，$+\!\!\rightarrow$）。它是电荷(q)与$+q$至$-q$间距离R的乘积，$\mu = q \cdot R$。分子中常用距离单位为1 Å（10^{-8}cm），常用电荷是一个电子的电荷，即4.80×10^{-10}静电单位（esu）。

7.57　Debye单位　Debye Unit D

(P.Debye,1884—1966)

等于1×10^{-18}esu cm

7.58　键偶极矩　Bond Dipole Moment

某一指定键的偶极矩，与分子中存在的其它键无关。

实例：有机化学中某些重要的C—Z键典型键矩是：C—H (0.4)；C—F (1,41)；C—Cl (1.46)；C—N (0.22)；C—O (0.74)；C=O (2.3)。这些值可代入具有C—Z键的其它一些真实的或理论上设计的化合物中，然后这些化合物的偶极矩就可通过矢量加合法计算出来。

7.59　偶极矩的矢量加法　Vectorial Addtion of Dipole Moments

分子中每个键偶极矩的矢量总和。在具有取代基的分子

中，每个基团都有一个与之联系的、有方向的偶极矩，只能大约说是与分子其它部分性质无关。所有基团的偶极矩的向量加和结果产生总的偶极矩。

实例： 测得氯苯的偶极矩为1.70D（见下图*a*），1,2—二氯苯的偶极矩可从一氯苯的偶极矩用矢量加法计算出来，如下图（*b*），矢量OB简化为 $1.70\times\cos 30°$ 或1.47，二氯苯的预期偶极矩（见下图*b*）应二倍于1.47或为2.94D，而1,2—二氯苯的实验值是2.25D。如果以此实验值为矢量和就可计算个别的矢量：

$$OCl=\frac{1}{2}\cdot\frac{实验值}{\cos 30°}=\frac{2.25}{2\cos 30°}\approx 1.30D$$

可以发现，这个值远小于一氯苯中的单个矢量，这表明二氯苯中的偶极矢量彼此相互作用，结果使其矢量和小于忽略互相作用的计算值。这种简化的计算不考虑分子其它键矩。

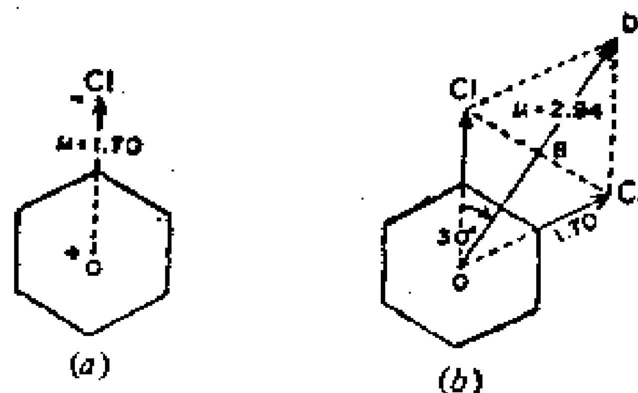


图7.59 键偶极矩的矢量加法

7.60 Van der Waals 力 Van der Waals Forces

(J.D. van der Waals,1837—1923)

不带电分子间的任何吸引力。

7.61 London色散力 London Dispersion Forces

(F.London1900—1954)

在不荷电分子间因正负电荷中心瞬间不相重合而产生的相互作用，即邻近分子的类似瞬间偶极相互作用。由London力而产生的吸引力随分子间距离的七次方而变化。Van der Waals力和 London 力两词常通用，但后者实质上是一种特殊类型的Van der Waals相互作用。

7.62 偶极—偶极相互作用 Dipole-Dipole Interaction

具有永久偶极分子间的相互作用。

7.63 离子—偶极相互作用 Ion—Dipole Interaction

离子和具有偶极分子间的相互作用或溶剂化。大多数无机盐在水中的溶解度就是由于这种相互作用。

7.64 极化性 Polarizability

通常由相邻分子的瞬间或永久偶极的影响，使某不荷电分子产生偶极的难易程度。分子的极化性随电子数目的增加和电子与核间距离的增加而增加。

7.65 介电常数 ε Dielectric Constant, ε

溶剂对正负电荷相互吸引力产生影响的量度。它可由测量空的和充满溶剂的两个电容器的电容而决定之。

实例：具有高介电常数的溶剂，如水（ε＝80）和丙腈（ε＝39）比起具有低介电常数的溶剂如丙酮（ε＝21）和苯（ε＝2.3）对离子的溶解性要大的多。

7.66 表面张力 Surface Tension

刚刚在表面下的分子对表面分子的作用力的量度。它的单位为达因·厘米$^{-1}$。

实例：液体表面张力可通过观察毛细管中的液体来测得。它是形成球状液滴的原因，正是由于此作用力，使液体表面收缩到最小面积。

7.67 吸附 Adsorption

分子（气体或液体）附着于固体表面的过程。

7.68 物理吸附 Physical Adsorption

依靠分子（气体或液体）和吸附着它们的固体表面之间 Vander waals 力相互作用的吸附过程。

7.69 化学吸附 Chemisorption (Chemical Adsorption)

依靠分子(气体或液体)和固体表面之间弱的化学作用（弱的化学键）的吸附过程。

实例：可假定分子在固体催化剂表面上的吸附作用是异相催化中的第一步。

7.70 表面积 Surlface Area

单分子层气体所能完全覆盖的吸附剂表面的面积。它可从被吸附气体体积计算出来。

实例：某种典型的硅酸可有～$500m^2g^{-1}$的表面面积。

7.71 B.E.T. 方程式 B.E.T. Equation

以S.Brunauer、P. Emmett和E.Teller命名的公式。用于固体表面积的测定。

7.72 吸收 Absorption

某相的原子或分子与另一相的原子或分子的均匀混合，基本上象溶液一样。

7.73 界面张力 Interfacial Thension

在相互饱和的两种液体界面间的表面张力。它具有收缩界面积的倾向。

7.74 胶体 Colloid

由非常微细的粒子（10—10,000Å）分散于另一相中所组成的多相体系。该分散相的极大表面面积构成了胶体体系的独特性质。

7.75 乳浊液 Emulsion

两不相混溶液体的胶体体系，其中一种液体以小滴状普遍分散于另一液体中。

7.76 胶束 Micelle

构成某种乳浊液分散相的稳定有序的分子聚集体。

实例：水中的肥皂分子如油酸钠 $CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COO^-Na^+$象图7.76中所描述的，以胶束形式自身定向。

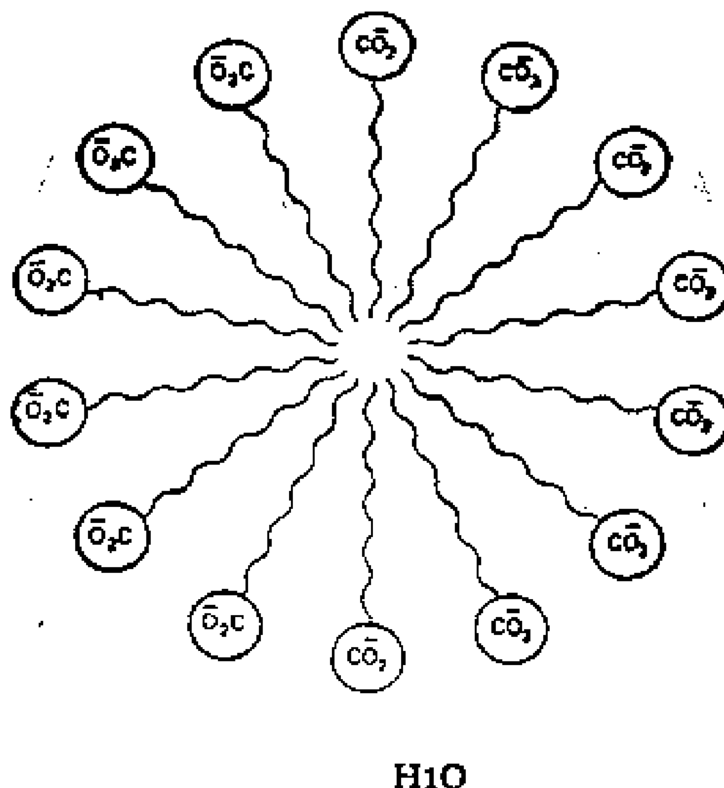


图7.76 胶束（肥皂乳胶）

7.77 亲水与疏水 Hydrophilic and Hydrophobic

分别为对水吸引和排斥。

实例：肥皂，如油酸钠具有一个亲水部位（$-CO_2^-$）和一个疏水部位（烃链），肥皂的乳化性质依赖于它们的疏水链浸没于烃或油相中，而羧酸盐部位则在水相中溶剂化，使烃以乳胶形式分散于水中。

7.78 乳化剂 Emulsifying Agent

当加到有分离趋向的乳胶中，可较长时间使该体系或多或少保持稳定状态的物质。

实例：肥皂的乳化作用在于它减少液态烃层和水层的界面张力，加入油酸钠后，苯—水界面张力（35达因·厘米$^{-1}$）减少到2达因·厘米$^{-1}$。所得的乳胶可以使100份苯以油滴形式分散于1份水中。

7.79　洗涤剂　Detergents

起到乳化剂作用的化合物。

实例：肥皂（长链脂肪酸的钠盐）是洗涤剂。但已经合成了甚至优于肥皂的其它类型分子的洗涤剂。工业上一类重要的洗涤剂是烷基磺酸钠盐（$RC_6H_4SO_3^-Na^+$）。

7.80　润湿剂　Wetting Agents

吸附于固体表面的一种物质，它具有比该固体表面强的与水的相互作用，从而能使原来不活泼的表面可以被水湿润。

实例：洗涤剂能除掉织物表面灰尘的效力在于润湿作用和乳化作用。洗涤剂被吸附于固体表面，使织物为水湿润，灰尘或油垢则被乳化而除掉。

7.81　表面活性剂　Surfactants(Surface Active)

能显著降低不相混溶液体间表面张力的物质的总称。基本上是乳化剂的同义词。

7.82　阳离子表面活性剂　Cationic Surfactants

极性基团是阳离子的表面活性剂。

实例：具有一个R为长链烷基的四级铵盐。如：$C_{16}H_{33}N^+\cdot(CH_3)_3Cl^-$，象$RC_6H_4SO_3^-Na^+$等化合物则是阴离子表面活性剂。

7.83　转化皂　Invert Soaps

与阳离子表面活性剂是同义词。如此称谓是由于极性基团为阳离子，而不象普通的肥皂和洗涤剂中的极性基团是阴离子。

7.84　非离子表面活性剂　Nonionic Surfactants

不荷电的（中性的）表面活性剂，其中没有阳离子也没有阴离子部位。

实例：从烷基酚类和环氧乙烷制备的聚乙二醇烷基或芳基醚：$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$。这种类型的洗涤剂适用于配制自动洗衣机用的低泡沫产品。

7.85 气溶胶 Aerosols

固体或液体分散于气体中的胶体体系。

7.86 相转移催化剂 Phase-Transfer Catalysis

加入到有机—水两相系统中，并发生均匀的反应，从而加快反应速度的化合物。







图7.86 $PhS^- + RX \rightarrow PhSR + X^-$的相转移催化剂

实例：作为四级铵盐相转移催化剂，其功能是促使 1-溴辛烷和苯硫氧化钠反应。如图7.86。

7.87 冠醚 Crown Ether

环状多醚。这些化合物的结构使它的构象中具有特定体积的孔洞，阳离子与氧原子的未共用电子对结合后，被捕捉于孔洞之中。

实例：下图为18-冠-6醚，这个环状冠醚中原子总数为18，氧原子数为 6 ，因而得名。这类化合物可将金属盐溶于非极性溶剂中，如 KF可溶在含18-冠-6的苯溶液中，18-冠-6与K^+络合留下非常活泼的裸露着的氟离子。冠醚形成一个亲水性的

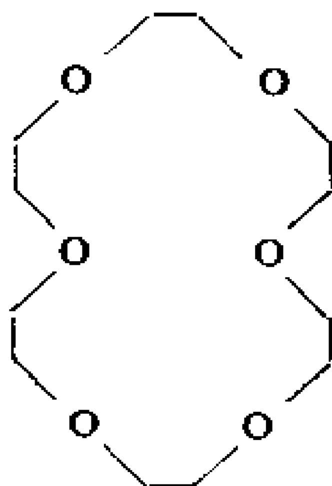


图7.87 冠醚（18—冠—6）

"腔"和一个疏水性的"壳"。它们可用为相转移催化剂，将离子性物质从溶液中转移到有机相中。

7.88 液晶 Liquid Crystals

转变为液态之前，先过渡为稳定的中间半流动状态的棒状分子。

7.89 中间相 Mesophases

液晶分子从晶体变为液态时，所呈现出的稳定相。

7.90 各向异性 Anisotropic

分子定向的物质在沿其不同轴呈现不同物理性质的一种特性。

7.91 各向同性 Isotropic

不是各向异性；而是在各方向上都具有同样的性质。所有液体都是各向同性的，因为它们的分子可能具有的排列是完全无规则的。

7.92 热致液晶 Thermotropic Liquid Crystals

加热形成的液晶。是两种主要类型液晶之一。

7.93 溶致液晶 Lyotropic Liquid Crystal

第二种主要类型的液晶。由两种组分混合而成，其中之一是强极性的，如水。这种液晶存在于生物体系中。

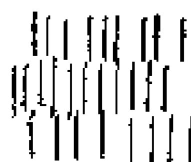
7.94 距列皂状中间相 Smectic Mesophase

比晶相无序，但仍具有层状结构液晶的中间相。在距列中间相中，分子层间已相对移动，但分子间仍保持着相互平行的取向。

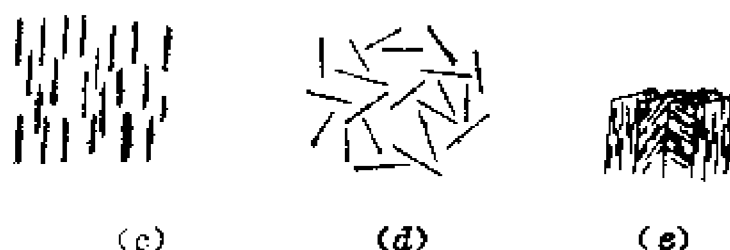
实例：



(a)



(b)



(c)　　(d)　　(e)

(a)结晶　(b)距列中间相　(c)向列中间相　(d)液相　(e)胆留醇中间相

图7.94　各种不同型式和相态的液晶

7.95　向列线状中间相　Nematic Mesophase

在这相态中，液晶分子仍然束缚在彼此平行的状态中。但它们不再分成为象距列中间相那样的层状结构（图 7.94c）

实例：碳酸丁基 P-(P- 乙氧基苯氧羰基）苯酯（见下图）是晶形物质，当加热至55℃时就转为向列中间相，并在～87℃时，变成各向同性的液体。



7.95　碳酸丁基P-(P-2氧基苯氧羰基)苯基酯

7.96　胆留醇中间相　Cholesteric Mesophase

在此相态中，液晶分子的排列象扭曲结构，向列中间相的分子长轴的方向被邻近一层的距列中间相分子的长轴替换，结果产生了一种螺旋状的排列。

实例：见图7.94（e）。

中外人名对照表

Brunauer, S.	布伦特
Debye, P.	德　拜
Emmett, P.	埃默特
London, F.	伦　敦
Teller, E.	泰　勒
Van der Waals	范特瓦
Van't Hoff, J.H.	范特荷夫
Wheatstone	惠斯通

第八章　离子和缺电子物种

Ions and Electron Deficient Species

本 章 目 录

8.01 物种 Species

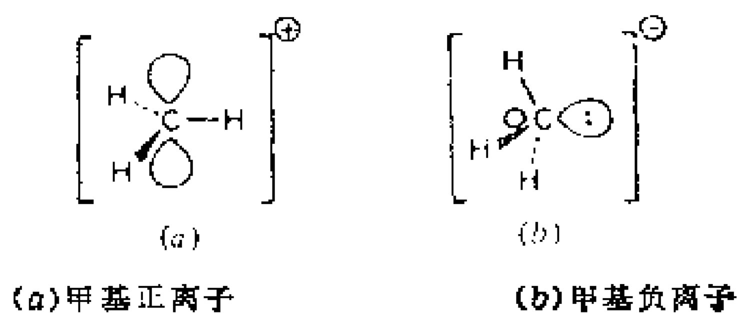
指原子、分子、离子和游离基等化学实体。虽不够严谨，但使用却较方便。间或也可称为分子粒子。

8.02 带电物种 Charged Species

电子总数和全部原子核内质子总数不相等的化学物种，组成原子的原子序数之和等于总质子数。

实例：甲基正离子（下图*a*）和甲基负离子（下图*b*），分别含8和10个电子，但却都有3个氢核和1个碳核，共9个质子（原子序数之和：$1+1+1+6=9$）。

为了清楚和避免混淆，带正电荷的用⊕表示，带负电荷的用⊖表示。



(a)甲基正离子　　　　(b)甲基负离子

图8.02

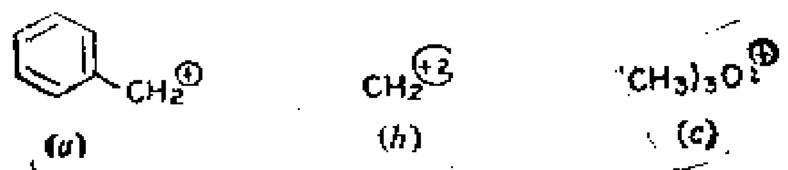
8.03　离子　Ion

与带电物种同义。

8.04　阳离子　Cation

带正荷的原子和原子团。也可称正离子。

实例：图8.04。



(a)苄基正离子

(b)亚甲基双正离子

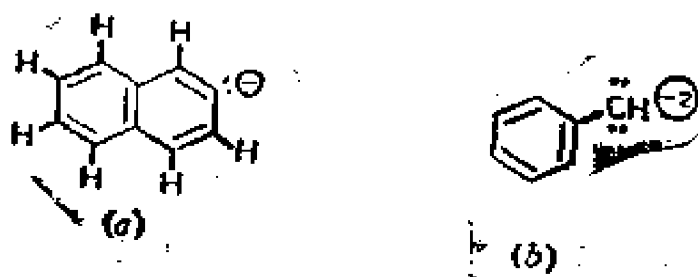
(c)三甲基氧鎓离子

图8.04

8.05　阴离子　Anion

带负电的原子或原子团。也可称负离子。

实例：图8.05。



(a) 2-萘负离子　　　　(b)苯基亚甲基双负离子

图8.05

8.06 不带电物种 Uncharged Species

既不带净正电荷也不带净负电荷的化学物种。

实例：原子碳（C）和甲烷；其中电子总数等于核内质子总数。

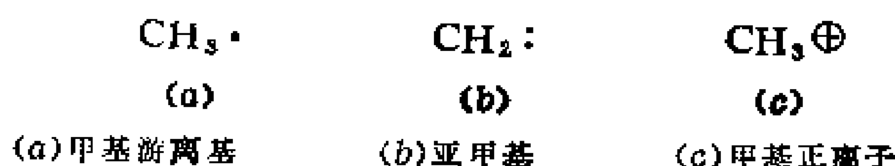
8.07 中性物种 Neutral Species

与不带电物种同义，但不要与描述酸碱平衡的中性混淆。

8.08 缺电子物种 Electron Deficient Species

原子价电子层中电子数少于最大可能的电子数的物种。

实例：甲基游离基（下图*a*）、亚甲基（下图*b*）和甲基阳离子（下图*c*），分别含可七、六、六个价电子。碳原子及其它第二周期元素原子的全充满价电子是八个，因而它们是缺电子的。按这个定义，Lewis 酸（§9.52）如三氟化硼（BF_3）以及含多中心键的化合物如二硼烷（B_2H_6，含两个二电子三中心键）是缺电子的。



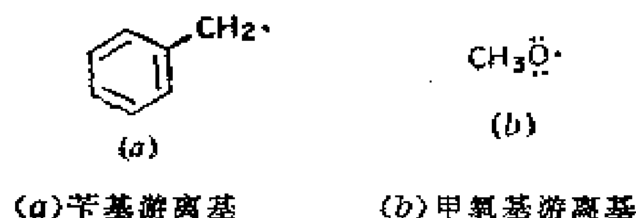
(*a*)甲基游离基　(*b*)亚甲基　(*c*)甲基正离子

图8.08

8.09 游离基 Free Radical

含一个或多个不成对电子的不带电的物种。若这一物种带有电荷，则叫基离子。过渡金属配合物中金属原子结合一个或多个不成对电子，一般不称游离基。若一个游离基与另一个游离基配对物在溶剂笼内结合，这个体系叫做游离基对或偕对。

实例：苄基游离基（下图*a*）和甲氧基游离基（下图*b*）。用圆点或单箭头表示一个不成对电子。两个圆点（:）或自旋方向相反的双箭头（↓↑）表示两个配对电子。两个自旋方向相同的不成对电子用双箭头（↑↑）表示，但要注意它们不能占据同一轨道。



(a)苄基游离基　　(b)甲氧基游离基

图8.09

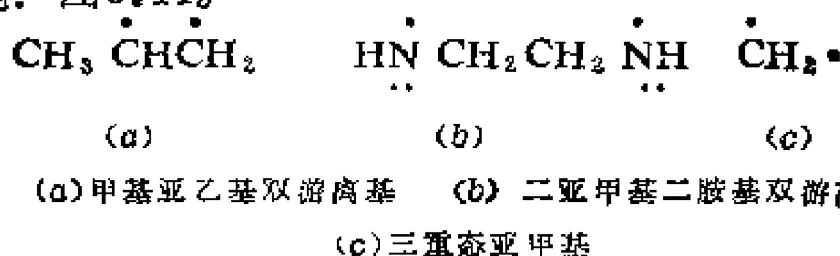
8.10 基 Radical

与游离基同义。在根基官能命名法中，词头名称叫做基，如甲基、乙基。

8.11 双游离基 Diradical, Biradical

在不同原子上各有一个不成对电子的不带电物种。可以有两种电子状态，它们自旋多重态不同。

实例：图8.11。



(a)甲基亚乙基双游离基　(b) 二亚甲基二胺基双游离基

(c)三重态亚甲基

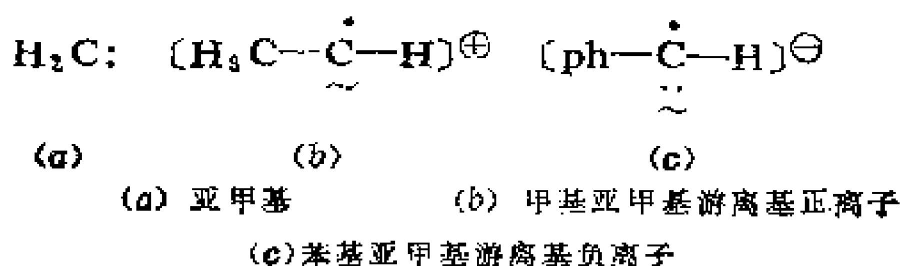
图8.11

其中，三重态亚甲基一类化合物也曾叫做双游离基，但最好称三重态卡宾（见8.17）。

8.12 二价碳 Divalent Carbon, Dicovalent Carbon

只有两个共价键与其直接相连的碳原子，可以带电荷，也可以不带电荷。

实例：图8.12。



(a) 亚甲基　　(b) 甲基亚甲基游离基正离子

(c)苯基亚甲基游离基负离子

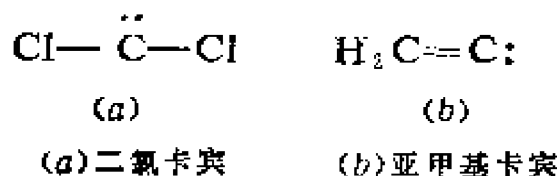
图8.12

图中符号下面划线的是二价碳。

8.13 卡宾，R_2C: Carbene

又称碳烯。含有一个二价碳原子的不带电物种。碳原子被价电子六隅体所包围，因此是缺电子的。

实例：图8.13。



(a)二氯卡宾　　(b)亚甲基卡宾

图8.13

8.14 亚甲基 Methylene

分子式为:CH_2的卡宾。

8.15 电子自旋多重态 Electron Spin Multiplicity

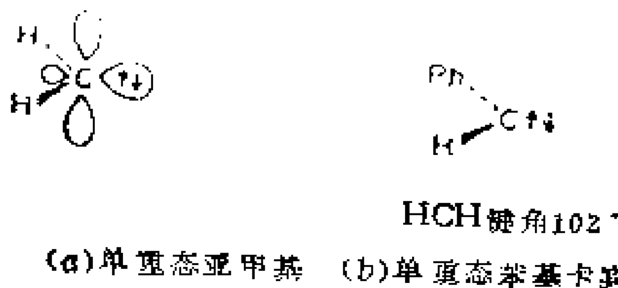
将所研究的物种放在磁场里所观察到的自旋方向的数目。这种多重态是由不成对电子自旋数n和自旋角量子数s $(\pm\frac{1}{2})$决定的，等于$2|S|+1$，其中$|S|=|ns|$。

实例：CH_4，$S=0$，多重态＝1（单重态）；$CH_3\uparrow$，$S=\frac{1}{2}$，多重态＝2（二重态）；$CH_3\uparrow\uparrow$，$S=1$，多重态＝3（三重态）。

8.16 单重态卡宾 Singlet Carbene

电子自旋多重态为1的卡宾（没有不成对电子）。

实例：单重态亚甲基（下图a）和单重态苯基卡宾（下图b）。一对非键电子占据位于H—C—H平面的一个轨道。



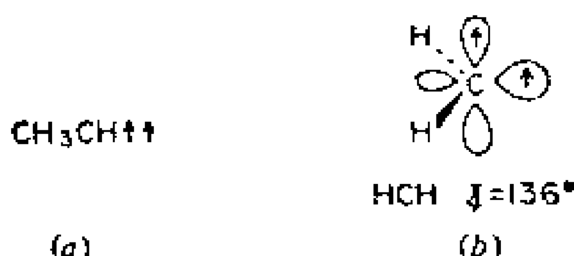
(a)单重态亚甲基　(b)单重态苯基卡宾

图8.16

8.17 三重态卡宾 Triplet Carbene

电子自旋多重态为 3 的卡宾（有两个不成对电子）。

实例：三重态甲基卡宾（下图a）和三重态亚甲基（下图b）。不成对电子各占据一个轨道，一个轨道在 H—C—H平面内，另一个轨道则在与之垂直的平面内。



(a)三重态甲基卡宾 (b) 三重态亚甲基

图8.17

8.18 类卡宾 Carbenoid

发生化学反应时具有卡宾特性的物种，但事实上不是游离卡宾。

实例：碘化碘甲基锌(下图)。乙烯和亚甲基（游离卡宾）反应成环丙烷。碘化碘甲基锌和乙烯反应也生成环丙烷，因此碘化碘甲基锌是类卡宾。

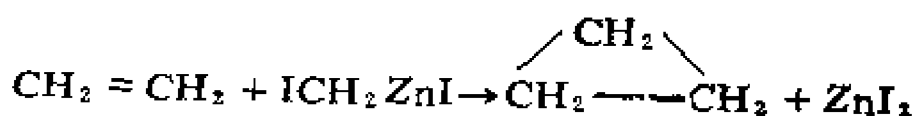


图8.18 碘化碘甲基锌和乙烯的反应

8.19 α-酮基卡宾，$RCO\ddot{C}R$ α-Ketocarbene

与两价碳相连的基团至少有一个是酰基的卡宾。

实例：图8.19。

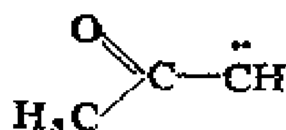


图8.19 乙酰卡宾

8.20 酰基卡宾 Acylcarbene

与α-酮基卡宾同义。

8.21 氮宾，$R\ddot{N}$: Nitrene

又称氮烯或乃春。含有一个一价氮原子的不带电物种，氮原子被价电子六隅体包围着，因此是缺电子的。

实例：图8.21。

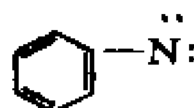


图8.21 苯基氮宾。

8.22 α-酮基氮宾，$RCO\ddot{N}$: α-Ketonitrene

和一价氮原子相连的基团是酰基的氮宾，与α-酮基卡宾类似。

实例：图8.22。

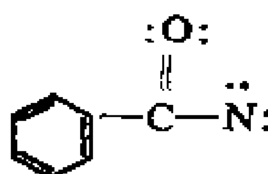


图8.22 苯甲酰基氮宾

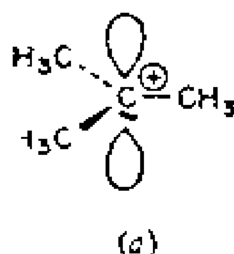
8.23 酰基氮宾 Acylnitrene

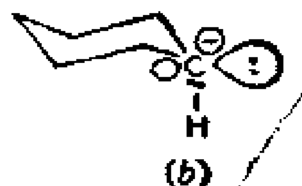
与α-酮基氮宾同义。

8.24 电荷定域离子 Charge Localized Ion

电荷主要归属个别原子的离子。

实例：图8.24。





(a)特丁基正离子 (b) 环已基负离子

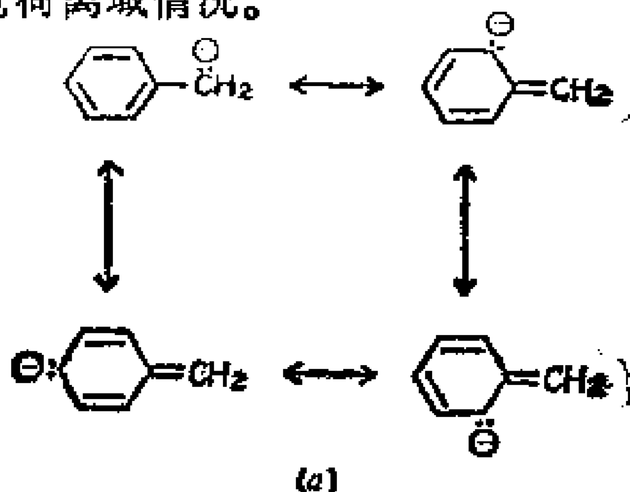
图8.24

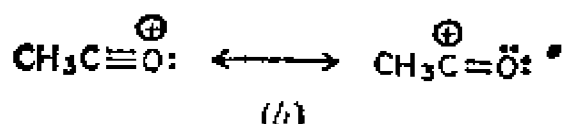
这些离子上的电荷归属下面划线的碳原子。

8.25 电荷离域离子 Charge Delocalized Ion

电荷主要分布在两个或多个原子上的离子。书写这些离子时要反映出电荷离域情况。

实例：苄基负离子（下图a）和乙酰基正离子（下图b），可用共振式表示电荷离域情况。





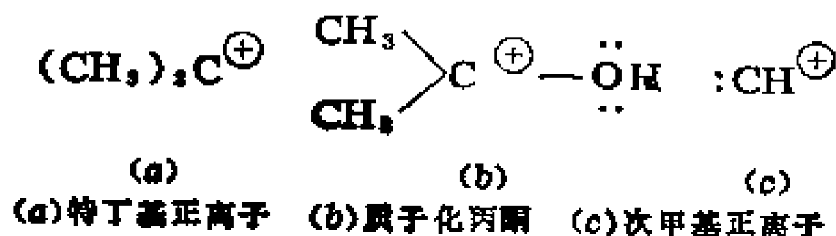
(a)苄基负离子 (b) 乙酰基正离子

图8.25

8.26 碳阳离子 Carbocation

含偶数电子的电荷形式上在一个或多个碳原子上定域的任何一种阳离子。

实例：特丁基正离子（下图a）、质子化丙酮（下图b）和次甲基正离子（下图c）。所有的碳正离子和碳鎓离子合称碳阳离子。



(a)特丁基正离子 (b)质子化丙酮 (c)次甲基正离子

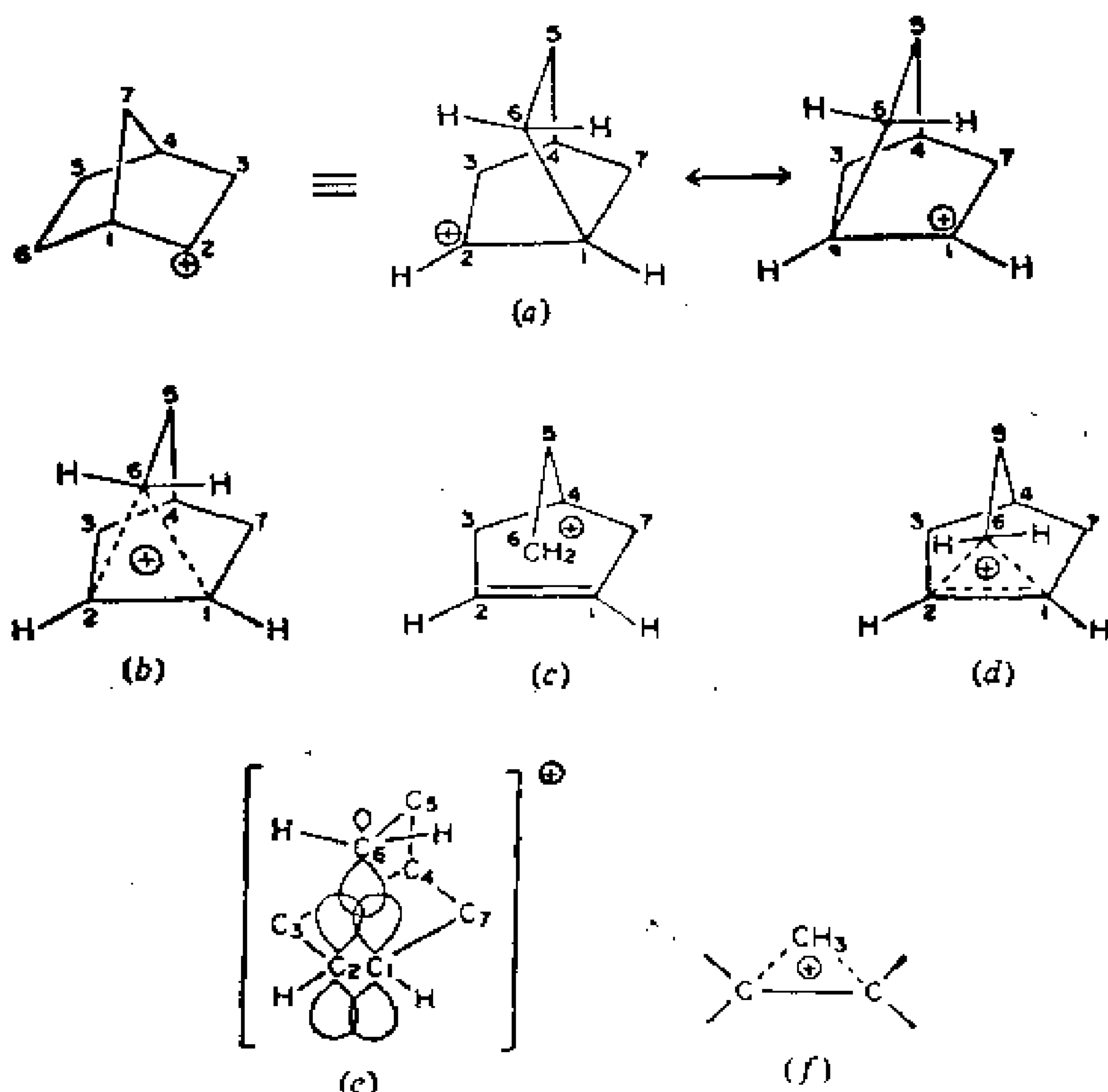
图8.26

8.27 非经典阳离子 Nonclassical Cation

借助于封闭的多中心键（§2.83）进行电荷分布的一种离

域化的阳离子。常见的情形是含三个碳原子，其中两个碳原子用σ 键彼此键合，第三个碳原子通过三中心键与这两个碳原子键合。第三个原子也可以是氢原子。

实例：降冰片正离子（下图a）。



(a)降冰片正离子的两种共振式　(b) 降冰片正离子的单一表示式
(c)降冰片正离子的第三种共振式 (d) 降冰片正离子的三种共振式的单一表示式
(e) 降冰片正离子的轨道重叠图 (f) 碳阳离子发生1，2—甲基迁移的过渡态

图8.27

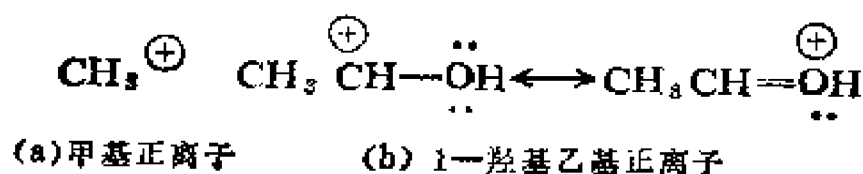
(a) 表示降冰片正离子的两种主要共振结构式，不是处于平衡状态的两种碳正离子。两种共振式的电荷离域情况可用单一结构式(b)表示出来，其中C_6的配位数为5，C_1和C_2的配

位数为4，而且C_1和C_2各有$\frac{1}{2}$正电荷。一般说来，非多中心键带正电荷的碳原子的配位数为3。若大于3，可认为是超价，叫做碳鎓离子（见8.30）。(*c*)表示部分电荷在C_6上，此时C_1—C_2间必有双键，(*d*)最准确地表示了电荷离域情况。(*e*)表示出C_6的sp^3轨道和C_1、C_2上的*p*轨道重叠，形成三个分子轨道。按能量递增顺序为成键轨道、弱反键轨道和强反键轨道。只有两个电子占据着成键轨道。(*f*)是典型的碳阳离子1,2-甲基迁移的过渡态，包括二电子三中心键。非经典碳阳离子(*e*)存在时间很短，是相应于势能面最小值的中间体，而非经典碳阳离子(*f*)所假定的过渡态则相应于势能面的最大值。

8.28 经典阳离子 Classical Cation

电荷分布不通过封闭的多中心键进行的阳离子，即不是非经典阳离子。

实例：甲基正离子(下图*a*)和1-羟基乙基正离子(下图*b*)。带电荷碳原子配位数为3的所有碳正离子（§8.32）都是经典阳离子。

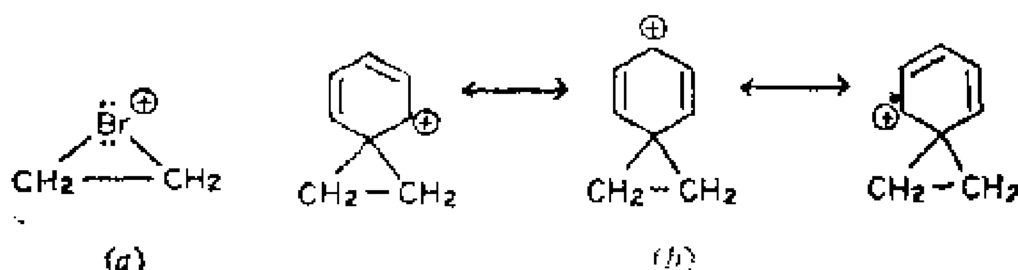


(a)甲基正离子　　(b) 1—羟基乙基正离子

图8.28

8.29 桥式阳离子 Bridged Cation

与非经典阳离子同义。溴鎓离子(下图*a*)、1,2-亚乙基苯正离子（下图*b*）是经典离子（§8.28），但有时含糊地称为桥式离子。它们都不含有二电子三中心键。溴鎓离子中可用价电子数与孤立定域键所需的价电子数相同。



(a)溴鎓离子　(b)1,2-亚乙基苯正离子

图8.29

8.30　碳鎓离子　Carbonium Ion

超价的碳阳离子，即带正电荷的碳原子的配位数大于 3 。

实例：非经典降冰片正离子（图8.27）中C_1、C_2和C_6的配位数都大于 3 ，所以称之为碳鎓离子。

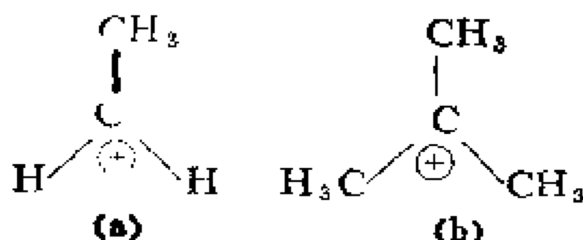
8.31　正离子　Enium Ion Ylium Ion

带正电荷的非金属元素原子（N、C、O和X等）比价电子层全满时少两个电子，即带电荷原子较相应不带电物种的原子少一个共价键，这类阳离子统称为正离子。也有人称之为烯鎓离子、宾离子或鎓离子。

8.32　碳正离子*，$R_3C^{\oplus}$ Carbenium Ion

带正电荷的碳原子配位数为 3 的正离子。也有人称之为碳烯鎓离子、碳宾离子。

实例：甲基碳正离子(下图*a*)和三甲基碳正离子(下图*b*)，带正电荷碳原子的价电子层都含有 6 个电子。



(a)甲基碳正离子 (b) 三甲基碳正离子

图8.32

* 编译者注：有机碳阳离子的中文名称很不统一。按《英汉化学化工词汇》（第三版，科学出版社1984），Carbonium ion和Carbenium ion均推荐称为碳鎓离子。本书将前者称为碳鎓离子（带正电荷的碳原子配位数大于 3 ），后者称为碳正离子（带正电荷的碳原子配位数等于 3 ），以示区别。

根据标准生成热数据可以估计各种碳正离子的相对稳定性。例如：

$$\Delta H^0_{f(CH_3CH_2^{\oplus})} - \Delta H^0_{f(CH_3CH_2)} = 240 \pm 4 \text{ 千卡摩}^{-1}$$
$$(1004 \pm 17 \text{ 千焦摩}^{-1})$$

$$\Delta H^0_{f((CH_3)_3C^{\oplus})} - \Delta H^0_{f((CH_3)_3CH)} \approx 202 \pm 4 \text{ 千卡摩}^{-1}$$
$$(845 \pm 17 \text{ 千焦摩}^{-1})$$

这些数据说明碳正离子的相对稳定性是：三级碳正离子＞二级碳正离子＞一级碳正离子，与一般说法一致。

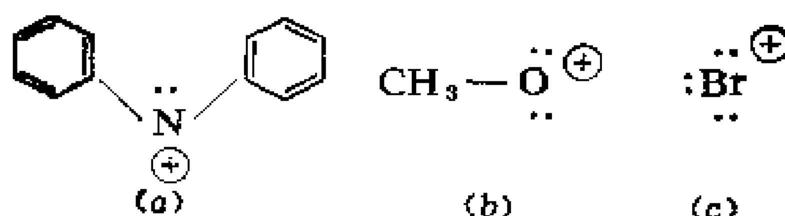
8.33 氮正离子，($R_2N^{\oplus}$) Nitrenium Ion

氧正离子，($RO^{\oplus}$) Oxenium Ion

卤正离子，($X^{\oplus}$) Halenium Ion

带电荷原子分别是氮、氧和卤素的正离子。

实例：图8.33。



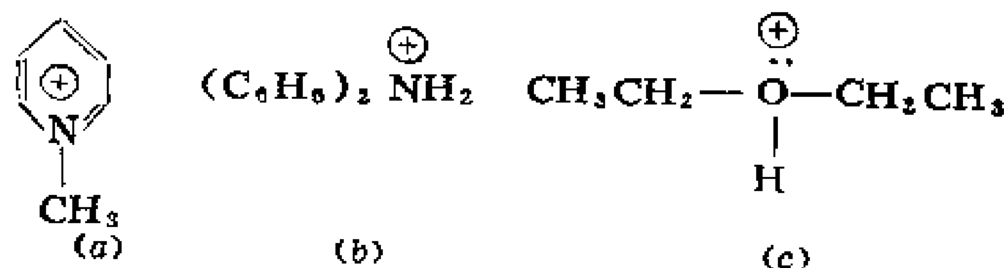
(a) 二苯基氮正离子 (b) 甲基氧正离子 (c) 溴正离子

图8.33

8.34 鎓离子 ium Ion

具有惰性气体电子构型的除碳、硅外的非金属元素的阳离子。中文名称则与-onium ion同义。

实例：图8.34。



(a)1-甲基吡啶鎓离子 (b) 二苯基铵离子 (c) 二乙基氧鎓离子

图8.34

8.35 氮鎓离子，($R_4N^{\oplus}$) Ammonium Ion

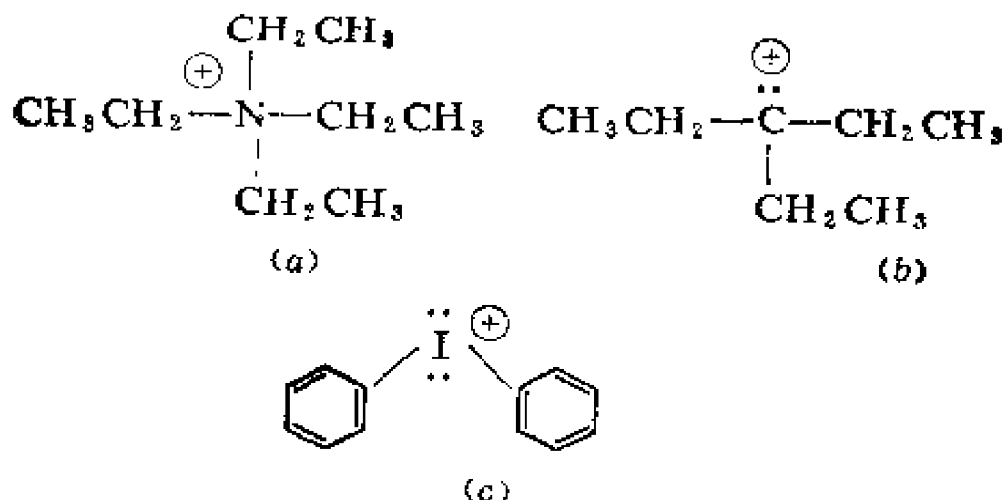
氧鎓离子，($R_3O^{\oplus}$)Oxonium Ion

卤鎓离子，($R_2X^{\oplus}$)Halonium Ion

-ium离子的一种，为强调带电杂原子和所连基团统一，英文名称词尾改为-onium，中文名称仍为鎓离子。

带电荷原子是氮、氧和卤素，配位数分别为4、3和2，并且价电子层含有8个电子（惰性气体电子构型），这样的离子分别称为氮鎓离子、氧鎓离子和卤鎓离子。氮鎓离子又称铵离子。氧鎓离子又称锌离子。

实例：图8.35。



(a)四乙基氮鎓离子（铵离子） (b) 三乙基氧鎓离子 (c) 二苯基碘鎓离子

图8.35

8.36 铵离子，$R_3\overset{\oplus}{N}H$ Aminium Ion

一种鎓离子，电荷在至少连有一个氢原子的四价氮上。

实例：图8.36。



图8.36 正丙基铵离子

8.37 亚胺正离子，$R_2C=\overset{\oplus}{N}RR'$ Iminium Ion

一种鎓离子，电荷主要在与碳原子以一个双键连结的四价氮原子上。

实例：图8.37。

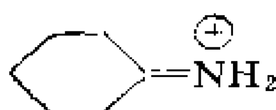


图8.37环己亚胺正离子

8.38 重氮正离子，$R—\overset{\oplus}{N}\equiv N$ Diazonium Ion

一种鎓离子，电荷主要在$—N\equiv\overset{\oplus}{N}—$中的四价氮上。

实例：苯基重氮正离子（下图*a*）。应当指出，正电荷也部分地离域到另一个氮原子，因此有两种共振形式(下图*a*、*b*)。

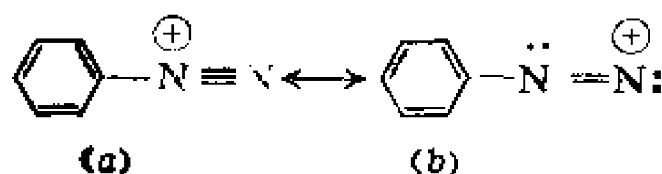


图8.38 苯基重氮正离子的共振式

其中（*a*）式贡献大，因为式中两个氮原子都是八隅体电子结构。

8.39 酰基正离子，$RC\equiv\overset{\oplus}{O}$ Acylium Ion

带有正电荷的酰基的总称。

实例：乙酰正离子，有两种共振形式（下图）。



图8.39 乙酰正离子的共振式

8.40 硅正离子，($R_3C^{\oplus}$) Silicenium Ion

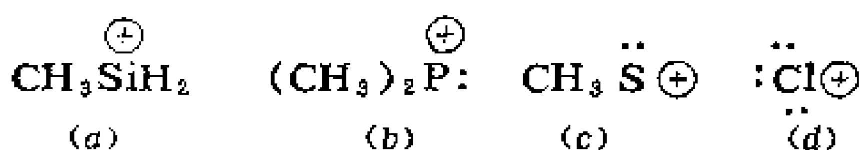
磷正离子，($R_2P^{\oplus}$) Phosphenium Ion

硫正离子，($RS^{\oplus}$) Sulfenium Ion

氯正离子，($Cl^{\oplus}$) Chlorenium Ion

分别为硅、磷、硫和氯的正离子。也可分别称为硅、磷、硫和氯的烯鎓离子或宾离子。

实例：图8.40。



(a)甲基硅正离子 (b) 二甲基膦正离子 (c) 甲基硫正离子 (d) 氯正离子

图8.40

8.41 硅鎓离子 Siliconium Ion

Siliconium Ion原意即硅鎓离子，但现在与硅正离子（见8.40）同义。

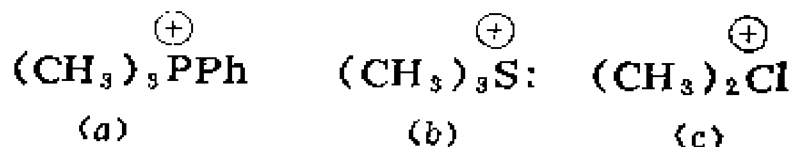
8.42 磷鎓离子，($R_4P^{\oplus}$)Phoshonium Ion

硫鎓离子，($R_3S^{\oplus}$)Sulfonium Ion

氯鎓离子，($R_2Cl^{\oplus}$)Chloronium Ion

分别是磷、硫和氯的鎓离子。磷鎓离子又可称为鏻离子，硫鎓离子称为锍离子。

实例：图8.42。



(a)三甲基苯基磷鎓离子（鏻离子） (b) 三甲基硫鎓离子（锍离子）

(c) 二甲基氯鎓离子

图8.42

8.43 碳阴离子 Carbanion

实例：二甲胺基负离子（下图）。

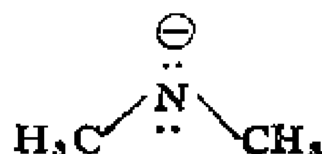


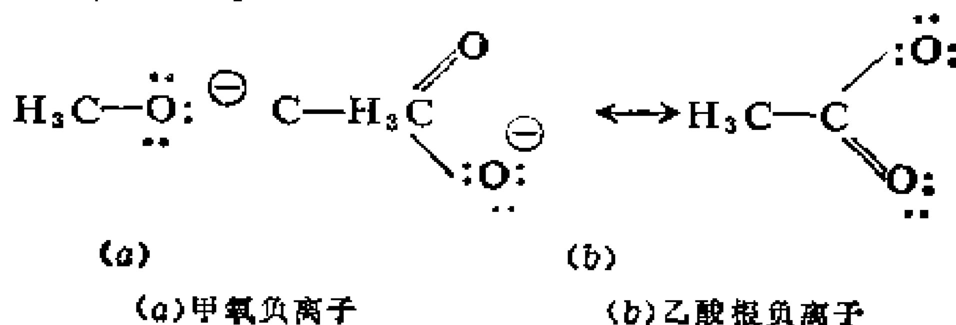
图8.44二甲胺基负离子

氨基化物如氨基钠$Na^{\oplus}{}^{\ominus}NH_2$ 二甲氨基锂$Li^{\oplus}{}^{\ominus}N(CH_3)_2$等都含有氮负离子。

8.45 氧负离子 Oxygen Anion Oxyanion

含偶数电子且电荷形式上归属氧原子的负离子。

实例：图8.45。



(a)甲氧负离子　　(b)乙酸根负离子

图8.45

8.46 醇盐，M⊕⊖OR Alkoxides

带负电荷的氧与烷基相连的盐类。

实例：甲氧基钠$NaOCH_3$和异丙醇铝$Al[OCH(CH_3)_2]$。

8.47 烯醇负离子 Enolate Anion

从烯醇式或与其处于化学平衡的酮式中移去一个质子所余的离域化负离子。

实例：丙酮烯醇负离子（下图），可由与羰基相邻的甲基上除掉一个质子形成，也可由与它互变异构的烯醇式上的—OH除去一个质子而成。

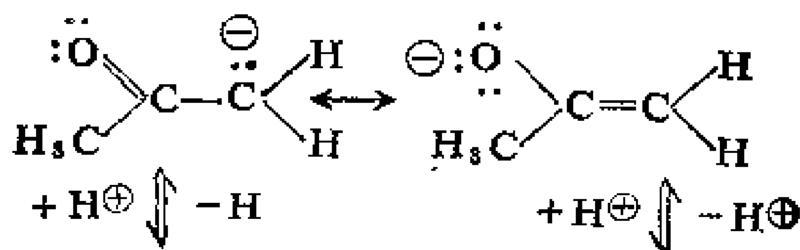




图8.47　经由烯醇负离子的酮-烯醇平衡

图8.47

8.48　离子基　Radical-Ion

也可称基离子，为含一个不成对电子的离子。

8.49　基阳离子　Radical-Cation

也可称阳离子基。含一个不成对电子的阳离子。

实例：甲烷游离基阳离子（下图*a*）和N,N,N-三甲基胺 N-游离基阳离子（下图 *b*）。分子式旁或括号外带有⊕或⊖的圆点，表示这个离子含有奇数个电子。



(*a*)甲烷游离基阳离子 (*b*) N,N,N-三甲胺N-游离基阳离子

图8.49

8.50　基阴离子　Radical-Anion

也可称阴离子基。含一个不成对电子的阴离子。

实例：图8.50。



图8.50　苯游离基阴离子

8.51　离子对 Ion Pair

用于描述结合紧密的一对阳离子和阴离子，其行为似一个独立单位。

8.52　紧密离子对　Tight Ion Pair　Intimate Ion Pair

个别离子保持其立体构型的离子对，没有溶剂将阳离子与阴离子分隔开。

实例：非极性溶剂中的不对称碳正离子和负离子（下图）。

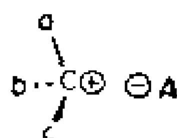


图8.52 紧密离子对

8.53 接触离子对 Contact Ion Pair

与紧密离子对同义。

8.54 溶剂分隔离子对 Solvent Separated Ion Pair

也称松散离子对。离子对中的离子被一个或多个溶剂分子分隔开。离子可以保持也可以不保持原构型，这取决于反应条件。表示符号为 $R^{\oplus}||X^{\ominus}$。

8.55 反荷离子 Counterion

与另一个带有相反电荷离子相结合的离子。

实例：乙酸钠中的钠离子是乙酸根负离子的反荷离子。反之亦然。

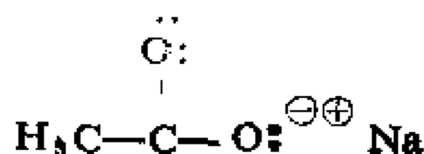


图8.55 乙酸钠

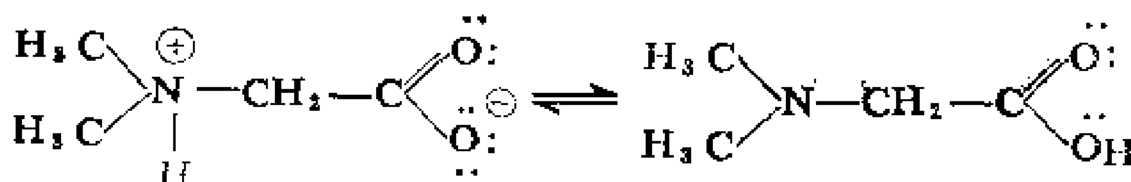
8.56 反离子 Gegenion

源于德语，意即相反。与反荷离子（§8.55)）同义。

8.57 两性离子 Zwitterion

或称偶极离子（Dipolar Ion）。阳、阴离子部位分离的不带电荷的物种。

实例：二甲氨基乙酸两性离子（下图a），在水溶液中与相应的α-氨基酸达成平衡。



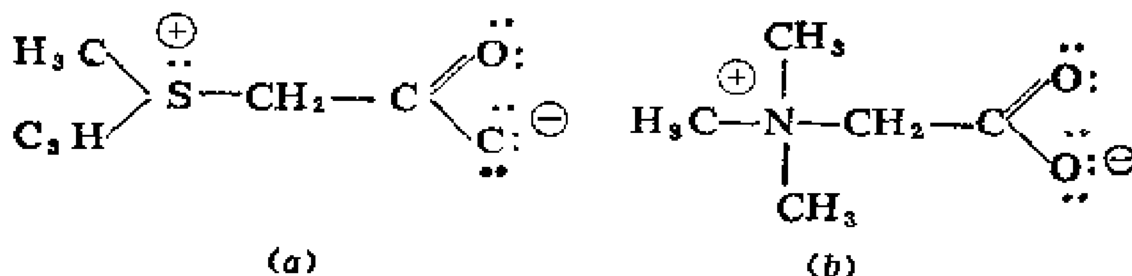
(a)二甲氨基乙酸两性离子 (b)N, N-二甲氨基乙酸

图8.57

8.58 内铵（锍）盐 Betaine

类名。阳、阴离子部位相互分离不相邻，阳离子部位又不连有氢原子的物种；一种特殊类型的两性离子。

实例：图8.58。



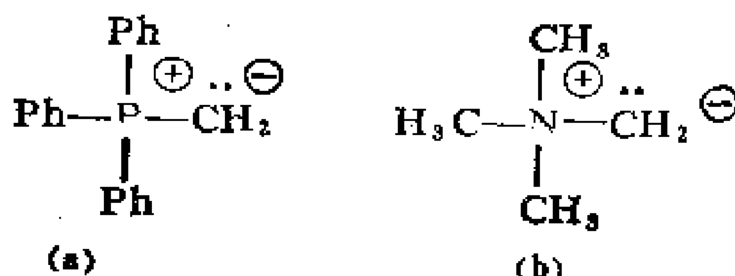
(a)二甲基锍乙内盐　(b) 三甲基铵乙内盐（甜菜碱）

图8.58

8.59 叶立德 Ylide

内𬭩盐，其结构可表示为1,2-偶极形式，带负电荷的碳原子或有孤对电子的其它原子与带正电荷的杂原子键合。命名时通常将杂原子的名称放在前面。

实例：图8.59。



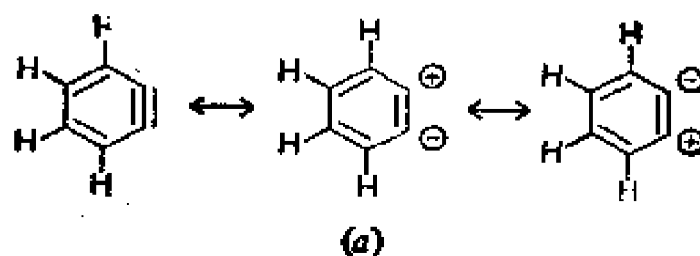
(a)磷叶立德亚甲基三苯基膦 (b) 氮叶立德亚甲基三甲基铵

图8.59

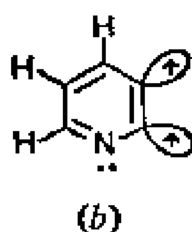
8.60 芳炔 Aryne

一个不带电物种，芳环上无取代基的两个相邻的碳原子剩余两个轨道（垂直于芳香π体系）被两个电子所占据。

实例：图8.60。



(a)



(b)

(a)单重态苯炔 (b) 三重态2，3-吡啶炔

图8.60

第九章 热力学、酸及碱和动力学

Thermodynamics, Acids, and Bases, and Kinetics

本 章 目 录

9.42 标准生成自由能，ΔG_f°
9.43 Helmholtz 自由能，A
9.44 平衡常数，K
9.45 逸度，f
9.46 活度，a
9.47 浓度常数，K_c
9.48 电离常数
9.49 不稳定常数（离解常数），K_d
9.50 稳定常数（形成常数）
9.51 Brønsted酸及其共轭碱；Brønsted碱及其共轭酸
9.52 Lewis酸和Lewis碱
9.53 硬软酸碱，HSAB
9.54 超酸
9.55 酸的离解常数，K_a
9.56 氢负离子的亲合力
9.57 酸度函数，H
9.58 酸的强度（酸度）
9.59 碱的离解常数，K_b
9.60 质子亲合力，PA
9.61 碱的强度（碱性）
9.62 质子自递作用
9.63 非质子溶剂
9.64 溶剂的均化效应
9.65 反应坐标图
9.66 过渡态
9.67 活化配合物
9.68 中间体
9.69 反应步骤
9.70 Hammond假设
9.71 自由能级图
9.72 活化自由能，$\Delta G^{\neq}$
9.73 活化焓（热），$\Delta H^{\neq}$
9.74 活化熵，$S^{\neq}$
9.75 Arrhenius活化能，E_a
9.76 热力学（或平衡）控制
9.77 动力学控制
9.78 动力学
9.79 反应限度，ξ
9.80 反应速率，v
9.81 速率方程
9.82 反应级数
9.83 分子性
9.84 速率常数，k
9.85 决定速度一步
9.86 反应活性
9.87 相对速率
9.88 动力学稳定性
9.89 热力学稳定性
9.90 假动力学
9.91 扩散控制速率
9.92 半衰期，$t1/2$
9.93 同离子效应
9.94 盐效应
9.95 稳态
9.96 预平衡
9.97 一般酸或碱催化
9.98 特殊酸或碱催化
9.99 过渡态理论
9.100 Eyring方程
9.101 Arrhenius方程
9.102 动力学同位素效应
9.103 迁移倾向性

9.01 热力学 Thermodynamics

研究化学及物理过程中能量转化的学科。

9.02 热化学 Thermochemistry

研究化学及物理过程中热量的化学分支。

9.03 平衡 Equilibrium

在反应A⇌B中，当正反应的速度等于逆反应的速度时，即达到平衡。采用两个方向相反的箭头（⇌）表示平衡。到达平衡时，体系及其环境的性质没有净变化。

9.04 体系 System

所研究的宇宙中的一个特定领域，以真实的或假定的界限描绘出一个体系。界限外的区域称作环境。孤立的体系不受环境变化的影响，并且不与它的环境交换能量(热或功)或质量。封闭体系不能发生穿过界限的质量转移，但是界限内外能量可以交换。

9.05 可逆过程 Reversible Process

一个化学或物理变化过程中，体系发生变化的速度，慢到在任何瞬间体系与其环境均处于平衡状态(无净变化)。在理论上，可能得到一个可逆过程，而实际上却不能。假定一种变化在一定条件下，可按正反双向进行，如由A到B和由B到A；那么这两个过程都可称做是可逆的，尽管实际上并不能实现。

9.06 不可逆过程 Irreversible Process

一个过程(化学或物理变化)中，体系的变化使之在任何瞬间都不处于平衡状态。实际上所有的转变(包括那些能按双向进行的)都是不可逆的。假如一种转变在已给条件下，仅能单向发生，如从A到B，有机化学家称之为不可逆过程。另一方面，在

动动能（由物质重心运动产生）、转动动能（由围绕重心的角
同一条件下，能够按双向进行的反应，即从A到B及从B到A。那么每一个反应都被称为可逆反应。

9.07 微观可逆性 Microscopic Reversibility

在平衡时（见9.03），个别分子的正过程及逆过程以相同的几率发生。即如有一定数目的分子按照某途径（多种可能途径之一）向前进行，就会有等同数目的分子反向进行。微观可逆性也叫做细致平衡原理。

实例：在反应



中，如果B是从A到C的中间体，那么在相同条件下，B必然也是从C到A的中间体。

9.08 状态 State

用来完整描述体系性质的一套特定条件。每一化学物种的数量，独立的物理变数，如温度、压力及磁场强度必须详细说明。

实例："在一个大气压下及25℃时的一摩尔醋酸。"状态描述的要求是，必须有复制这个体系的可能。

9.09 状态函数（状态可变数） State Function (State Variable)

仅仅取决于体系状态的函数。当某体系从一种状态转变到另一种状态时，状态函数的变化与所经途径无关。

实例：体系的内能、焓、熵都是状态函数。

9.10 内能，U（或E） Internal Energy, U(or$E$)

描述体系的动能及势能组分之和的一种状态函数。封闭体系的内能变化ΔU，一般可导致体系与环境间功与热的转换。

$$\Delta U = q + w$$

q为体系所获的热能，w是环境对体系所作的功。

9.11 动能，E_k Kinetic Energy, E_k

由于组成体系的粒子的运动，体系所具有的能量。它包括平

动量产生）及振动动能（由改变键角及键长的运动产生）。体系的温度是它的平均动能的变量。

实例：一摩尔理想气体的平动动能等于3/2RT（R 为气体常数，T为绝对温度）。25℃ 时的平动动能为 3715焦摩$^{-1}$。因此，每个分子的平均动能为6.17×10^{-27}焦。分子质量m、速度ν与动能的关系以及下式表示：

$$E_k=\frac{1}{2}m\nu^2$$

在25℃时，气态水分子的平均速度为1214米小时$^{-1}$(mph)。

9.12 势能，E_p（或V） Potential Energy, E_p(or V)

体系或物体所具能量取决于它和影响内能的一个因素的相对关系。动能可转变为势能，反之亦然。但对孤立体系来说，二者之和是个常数。

实例：下图表示两原子间化学键的势能与核间距离的函数关系。此曲线称为Morse曲线(Philip M.Morse 1903～)。注意图中D_0代表用光谱法测得的离解能实验数值.432千焦摩$^{-1}$(103卡摩$^{-1}$)，常称为光谱离解能；D_e代表将原子从它们在平衡时的位置拉开到无限大距离，即势能处于最低点(实际达不到的)所需能量。D_0-D_e差值是零点能量25.9焦摩$^{-1}$（6.2千卡摩$^{-1}$）。势能曲线图（图9.65）是以势能作为反应坐标的函数的图。

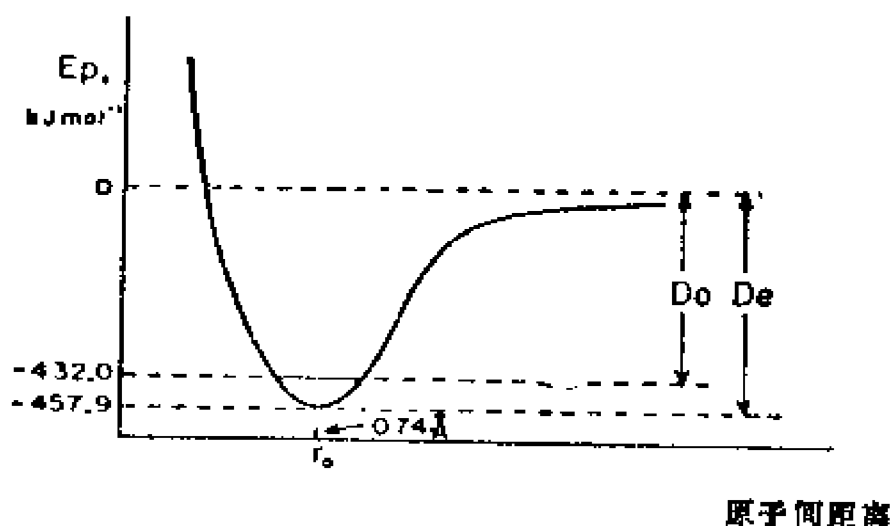


图9.12 氢分子的Morse曲线图

9.13 标准状态 Standard State

一种人为的参考状态。对固体和液体来说，它是在一个大气压下纯物质的最稳定形式。对于气体，它则是指一个大气压下，假定理想气体的标准状态。在此状态时，其焓与在压力为零时的真实气体相同。虽然标准状态的温度是不固定的，但最常用 298.15K（25℃）。状态函数（焓、熵、自由能等）右上角的零表示体系在标准状态。状态的温度则以右下角数字表示。

9.14 焓（热的含量），H Enthalpy (Heat Content), H

以下式定义的状态函数

$$H = U + PV$$

U为内能，P是压力，V是体系的体积。标准焓 H° 是体系在标准状态时的焓。

9.15 反应焓，ΔH_r Enthalpy of Reaction, ΔH_r

体系发生化学或物理变化后，其焓的变化：

$$\Delta H_r = \Delta U + \Delta(PV)$$

U为内能，P为压力，V为体积。在恒压下发生的反应（大多数溶液反应），其焓变为反应热q_p：

$$\Delta H_r = q_p = \Delta U + P\Delta V$$

若体系吸热，q_p为正值；放热则为负值。如体积的改变可忽略（无气体时），则ΔH或q_p与 ΔU 的差值只有1焦（0.24卡）摩$^{-1}$的数量级。

9.16 反应热q Heat of Reaction, q

体系进行化学或物理转变所吸收或放出的热量。在恒压下完成的反应，其反应热q与反应焓ΔH_r值相等。如恒容反应（在封闭容器如弹式热量计中进行）的反应热

$$q_v = \Delta H - V\Delta P = \Delta U$$

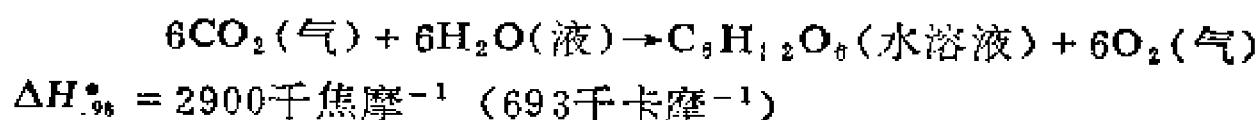
H是恒容时的焓，V为体积，P为压力，U 为内能。如体系从环境吸热，q为正值。若放热则为负值。

9.17 标准反应焓（或标准反应热），ΔH_r° Standard En-

thalpy (or Standard Heat), ΔH_r°

体系在反应前后均处于标准状态的焓变。因为在标准状态时，压力是恒定的（一个大气压），所以焓的变化等于反应热。ΔH_r°为正值，表示体系吸热，为负值则表示体系放热。

实例：光合作用的总反应式：



$$6CO_2(\text{气}) + 6H_2O(\text{液}) \rightarrow C_6H_{12}O_6(\text{水溶液}) + 6O_2(\text{气})$$

$\Delta H_{298}^\circ = 2900$千焦摩$^{-1}$（693千卡摩$^{-1}$）

9.18 标准生成热（或标准生成焓），ΔH_f° Standard Heat (or Standard Enthalpy) of Formation, ΔH_f°

在标准状态时，一摩尔物质由其组成元素形成时的焓变。所有处于标准状态的元素，其ΔH_f°定为零。

实例：在25℃（298K）及一个大气压下



$$C\ (\text{固}) + 2Cl_2\ (\text{气}) \rightarrow CCl_4\ (\text{液})$$

此反应所放出的热为139.3千焦摩$^{-1}$（33.3千卡摩$^{-1}$）：

$$\Delta H_f^\circ\ (CCl_4,\ \text{液}) = -139.3\text{千焦摩}^{-1}$$

9.19 Hess的"热效应总值恒定"定律（H. Hess, 1802—1850） Hess's Law of Constant Heat Summation

焓是状态函数，它的改变与反应途径无关。因此，可从已知焓变的相关反应，计算出某反应的焓变。

实例：(1) $2C\ (\text{固}) + 2O_2\ (\text{气}) \rightarrow 2CO_2\ (\text{气})$

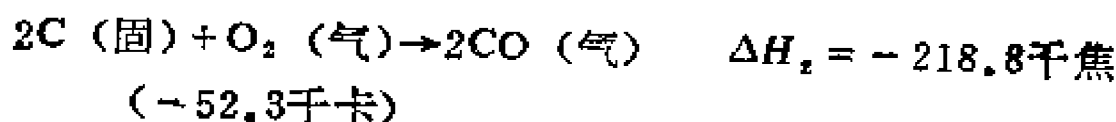
$$\Delta H_x = -787.4\text{千焦}\ (-188.2\text{千卡})$$



(2) $2CO\ (\text{气}) + O_2\ (\text{气}) \rightarrow 2CO_2\ (\text{气})$

$$\Delta H_y = -568.6\text{千焦}\ (-135.9\text{千卡})$$

从（1）减去（2），得



$2C\ (\text{固}) + O_2\ (\text{气}) \rightarrow 2CO\ (\text{气})$ $\Delta H_z = -218.8$千焦（-52.3千卡）

9.20 绝热过程 Adiabatic Process

体系既不获得，也不失掉热量（体系与环境不交换热量）的过程。

9.21 等温过程 Isothermal Process

体系保持恒温（即恒内能）的过程。

9.22 热容

使一个体系或一种物质温度增高一度所需的热量q，即

$$C=\frac{q}{\Delta T}$$

在恒容时

$$C_v=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

U为内能。在恒压时

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

H为焓。在恒压及恒容时，热容的差值为

$$C_p-C_v=\left[p+\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

比热容c（常简化为比热）是热容除以质量：$c=C/m$，即每克的热容。

实例：

化合物	Cp(焦开$^{-1}$摩$^{-1}$)	Cv(焦开$^{-1}$摩$^{-1}$)
CS_2	75.7	47.1
$CHCl_3$	116.3	72.8
CCl_4	131.7	89.5
C_6H_6	134.3	91.6

9.23 放热反应 Exothermic Reaction

伴随有热的放出及转移（从体系到环境）的化学转变。放热反应的ΔH_R及q均为负值。反应中有任何形式的能量放出时，均为放能反应。

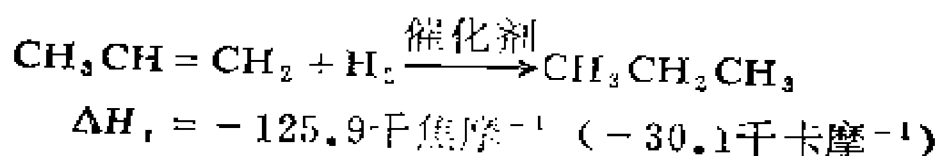
9.24 吸热反应 Endothermic Reaction

伴随有体系从环境吸热的化学转变。吸热反应的 ΔH_r 及q为正值。有任何一种形式的能量被吸收的反应，均称为吸能反应。

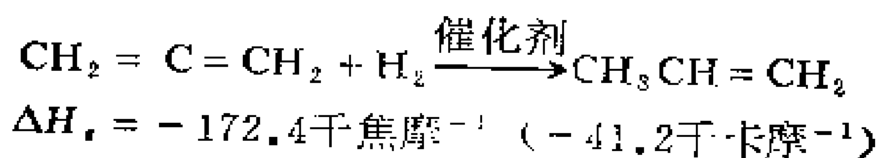
9.25 氢化热 Heat of Hydrogenation

伴随着氢分子与特定量（多为一摩尔）的反应物加成，形成指定产物的反应热（即恒压下的反应焓）。

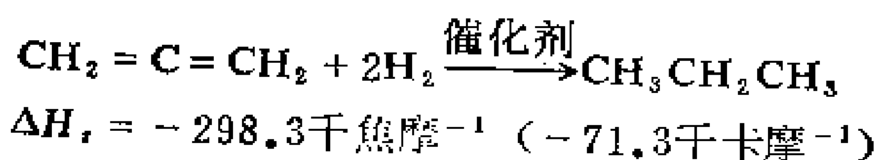
实例：



$$CH_3CH=CH_2+H_2\xrightarrow{\text{催化剂}}CH_3CH_2CH_3$$
$$\Delta H_r=-125.9\text{千焦摩}^{-1}\ (-30.1\text{千卡摩}^{-1})$$



$$CH_2=C=CH_2+H_2\xrightarrow{\text{催化剂}}CH_3CH=CH_2$$
$$\Delta H_r=-172.4\text{千焦摩}^{-1}\ (-41.2\text{千卡摩}^{-1})$$

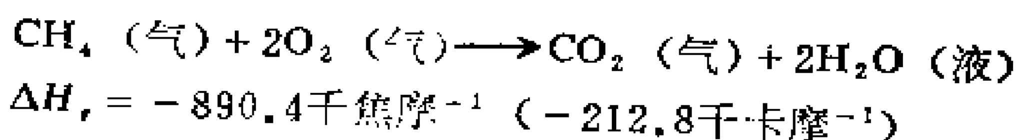


$$CH_2=C=CH_2+2H_2\xrightarrow{\text{催化剂}}CH_3CH_2CH_3$$
$$\Delta H_r=-298.3\text{千焦摩}^{-1}\ (-71.3\text{千卡摩}^{-1})$$

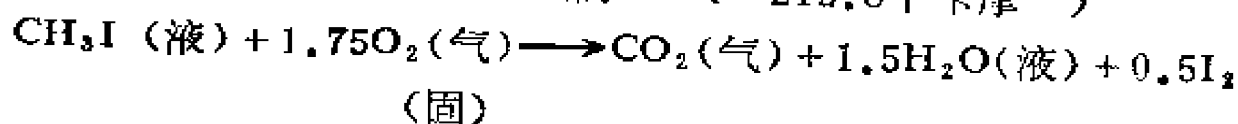
9.26 燃烧热 Heat of Combustion

一定量（一般为一摩尔）物质与气态氧反应，将该物质中的碳元素完全转变为二氧化碳的反应热（即恒压下的反应焓）。同时也将所有其它元素转变为特定化合物（尽管只是形式的，而并未真正成）。例如，氢转变为H_2O，氮变为N_2（虽然也可生成HNO_3），碘变为I_2。所得实验数据需要经过热化学调整，以反映出形式上产生特定的化合物。

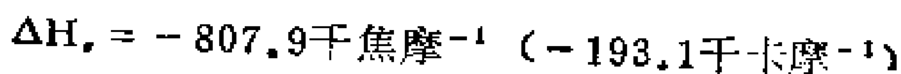
实例：



$$CH_4\ (\text{气})+2O_2\ (\text{气})\longrightarrow CO_2\ (\text{气})+2H_2O\ (\text{液})$$
$$\Delta H_r=-890.4\text{千焦摩}^{-1}\ (-212.8\text{千卡摩}^{-1})$$



$$CH_3I\ (\text{液})+1.75O_2(\text{气})\longrightarrow CO_2(\text{气})+1.5H_2O(\text{液})+0.5I_2\ (\text{固})$$



$$\Delta H_r=-807.9\text{千焦摩}^{-1}\ (-193.1\text{千卡摩}^{-1})$$

9.27　熔化热，ΔH_m Heat of Fuson, ΔH_m

一摩尔（或1克）物质在特定压力下（多为一个大气压）及特定温度（在大气压时则为熔点）下，由固相转变为液相的焓变或热量变化，称为摩尔熔化热（或比熔化热）。这是一个等温过程。

实例：

物质	温度（℃）	ΔH_m（千焦摩$^{-1}$）[a]
CCl_4	−22.9	2.51
CH_3OH	−97.9	3.17
C_6H_6	5.5	10.58

[a] 在一个大气压时.

9.28　气化热，ΔH_{vap} Heat of Vaporization, ΔH_{vap}

在特定温度（多为沸点）及压力（多为一个大气压）下，一摩尔（或一克）物质从液相转变为气相时的焓变（相应为摩尔气化热及比气化热）。这是一个等温过程。

实例：

物质	温度（℃）	ΔH_{vap}（千焦摩$^{-1}$）[a]
CH_3OH	64.7	35.3
CH_3NH_2	−6.2	25.8
C_6H_5	80.1	30.8

[a] 在一个　气压时.

9.29　升华热，ΔH_s Heat of Sublimation, ΔH_s

在特定温度及压力下，一摩尔（或一克）物质由固相直接转变为气相的焓变，称为摩尔升华热（或比升华热），这是等温过程。

实例：

物质	ΔH_s（千焦摩$^{-1}$）[a]
萘	72.8
[illegible]	95.4

[a] 在一个大气压及278K时.

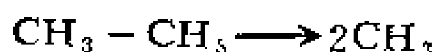
9.30　键离解能（键的强度，键焓）D°(AB) Bond Dissociation Energy(Bond Strength, Bond Enthalpy) D°(A B)

在标准状态条件及298.15K（25℃）时，伴随键的均裂的焓变



这个数量的较确切术语为键的标准离解能。

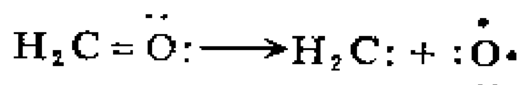
实例：



$D°(H_3C-CH_3)=368$千焦摩$^{-1}$（88千卡摩$^{-1}$）



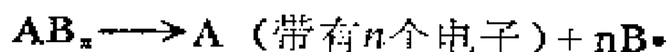
$D°(CH_3COO-H)=469$千焦摩$^{-1}$（112千卡摩$^{-1}$）



$D°(H_2C=O)=732$千焦摩$^{-1}$（175千卡摩$^{-1}$）

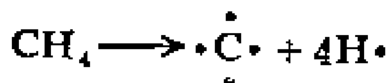
9.31　键离解能的平均值，D° Average(or mean) Bond Dissociation Energy，D°

具有一组相等价键的一个分子，当多于一个键均裂时，每个键的焓变平均值，例如



$$D°(A-B)=\frac{\Delta H_r}{n}$$

实例：

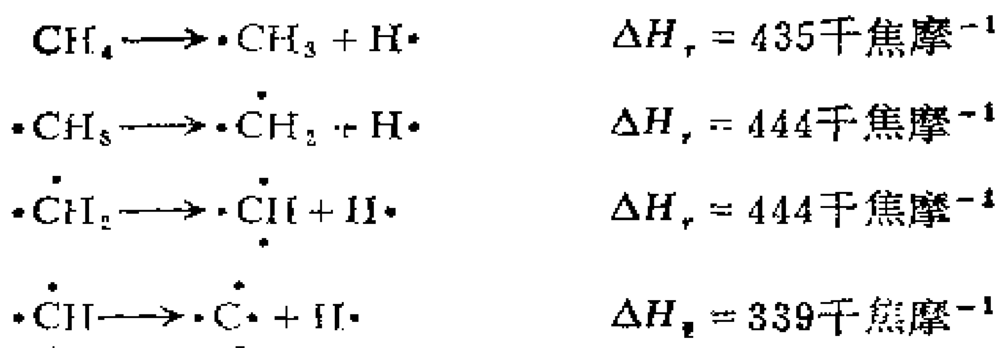


$\Delta H_r=1662$千焦摩$^{-1}$（397千卡摩$^{-1}$）

其中包括四个$C-H$键破裂

$$D°(C-H)=\frac{1662}{4}\text{千焦摩}^{-1}=415\text{千焦摩}^{-1}$$

然而，每个C－H均裂时的焓变不同



$$CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + H\cdot \qquad \Delta H_r = 435\text{千焦摩}^{-1}$$

$$\cdot CH_3 \longrightarrow \cdot \dot{C}H_2 + H\cdot \qquad \Delta H_r = 444\text{千焦摩}^{-1}$$

$$\cdot \dot{C}H_2 \longrightarrow \cdot \dot{C}H + H\cdot \qquad \Delta H_r = 444\text{千焦摩}^{-1}$$

$$\cdot \dot{C}H \longrightarrow \cdot \dot{C}\cdot + H\cdot \qquad \Delta H_r = 339\text{千焦摩}^{-1}$$

键能一词常常笼统地用于表示上述的键离解能平均值，或是从不同分子得到的某一类型的特定键的离解能的平均值。例如下面的数据：

键	键能 千焦摩$^{-1}$	键能 千卡摩$^{-1}$
C－H	414	99
C－C	347	83
C－N	305	73
C－O	356	85
C－F	485	116
C＝C	611	146
C＝N	615	147
C＝O	749	179

9.32　键的异裂离解能，$D(A^+B^-)$ Heterolytic Bond Dissociation Energy, $D(A^+B^-)$

键暴裂时的焓变，例如



$$A-B \longrightarrow A^+ + B^-$$

$$D(A^+B^-) = \Delta H_R = \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B^-) - \Delta H_f(A-B)$$

实例：



$$(CH_3)_3C-Br(\text{气}) \longrightarrow (CH_3)_3C^+(\text{气}) + Br^-(\text{气})$$

$\Delta H_f[(CH_3)_3CBr] = -117$千焦摩$^{-1}$（$-28$千卡摩$^{-1}$）

$\Delta H_f[(CH_3)_3C^+] = 736$千焦摩$^{-1}$（176千卡摩$^{-1}$）

$\Delta H_f(Br^-) = -234$千焦摩$^{-1}$（-56千卡摩$^{-1}$）

$D[(CH_3)_3C^+Br^-] = 619$千焦摩$^{-1}$（148千卡摩$^{-1}$）

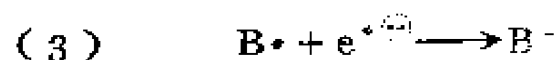
也可以从键的异裂离解能（D^0）、绝热电离能（IE）及电子亲合力（EA）来计算键的异裂离解能。试考虑下列反应：



（1） $A-B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$



（2） $A\cdot \longrightarrow A^+ + e^-$



（3） $B\cdot + e^- \longrightarrow B^-$



（1+2+3） $A-B \longrightarrow A^+ + B^-$

$$D(A^+B^-) = D^0(A-B) + IP(A\cdot) - EA(B\cdot)$$

例如



CH_3Cl(气) $\longrightarrow CH_3^+$(气) $+ Cl^-$(气)

$D^0(H_3C(Cl) = 351$千焦摩$^{-1}$ （84千卡摩$^{-1}$）

$IE(CH_3\cdot) = 959$千焦摩$^{-1}$ （227千卡摩$^{-1}$）

$EA(Cl_3\cdot) = 368$千焦摩$^{-1}$ （88千卡摩$^{-1}$）

$D(CH_3^+Cl^-) = 933$千焦摩$^{-1}$ （223千卡摩$^{-1}$）

9.33 电离能（电离势），*IE* Ionization Energy (Ionization Potential), *IE*

从一个气态分子中除去一个电子所需的能量。如果是从处于最低振动态及转动态的分子除去一个电子，转变为处于最低振动态和转动态的基正离子；这个过程显然是个绝热电离过程，与之相联系的能量为绝热电离能。见下图中过程（1）。垂直电离能则是和一个按照Franck-Condon原理(J.Franck，1882-1964及E.U. Condon，1902-1974）发生的电离过程，也就是与不存在核的几何形状或动量的变化的过程相联系的。见下图中过程2。

这一过程需要比绝热电离过程较多的能量，因为给予了电离的分子（基-正离子）以过量的振动及转动能量。虽然电离能常用于表示从最高占有轨道上移去一个电子，但是在不同轨道上的电子，各有它自己的特征电离能。

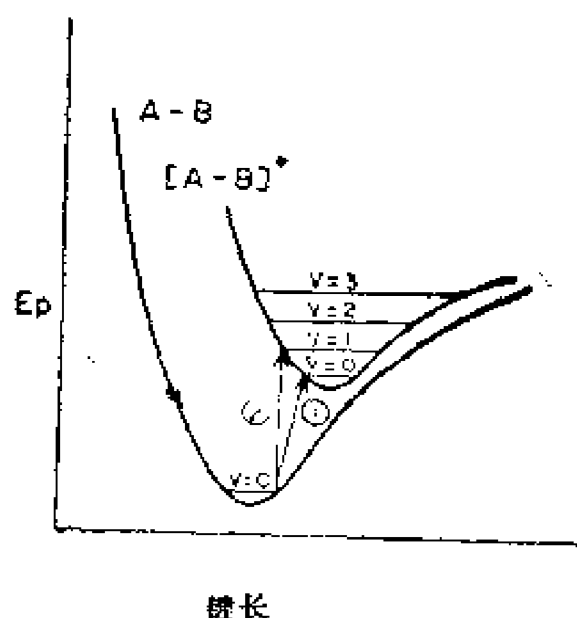


图9.33 表明绝热①及垂直②电离过程的A－B和[A－B]⁺的Morse曲线图

9.34 电子亲合力，*EA* Electron Affinity, *EA*

当气态的原子、离子或分子夺取一个电子时的能量变化：



$$M + e^{-}(g) \longrightarrow M^{-}(g)$$

如果是放热过程，电子亲合性具正值。这个符号与大多数惯例相反，因惯用负值表示释放能量。

实例：

原子	电子亲合性 (eV)ᵃ
C	1.25±0.03
O	1.465±0.005
F	3.448±0.005

a 1eV＝96.49千焦摩⁻¹＝23.06千卡摩⁻¹

9.35 熵，*S* Entropy, *S*

衡量体系的无序度或混乱度的状态函数。从一种状态变为另一种状态时：

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

q_{rev}是沿着可逆途径的热变，T是绝对温度（常数）。对于一

种不可逆途径：

$$\Delta S > \frac{q_{irrev}}{T}$$

无序度升高导致熵的增加，所以ΔS为正值。

实例：



C_2H_4(气)$+H_2O$(气)⟶C_2H_5OH(气)

有序度较小体系⟶有序度较大体系

在298.15K(25℃)时：

$\Delta S = -125.6$焦度$^{-1}$摩$^{-1}$（-30.02卡度$^{-1}$摩$^{-1}$）

9.36　标准熵，S°　Standard Entropy，S°

特定状态下一种物质的熵。其基础是，此物质的完整晶体在0°K时 $S^\circ=0$。

实例：

C_2H_5OH(l)　$S^\circ_{298}=160.7$焦度$^{-1}$摩$^{-1}$（38.4卡度$^{-1}$摩$^{-1}$）

C_2H_5OH(g)　$S^\circ_{298}=282.0$焦度$^{-1}$摩$^{-1}$（67.4卡度$^{-1}$摩$^{-1}$）

9.37　热力学第一定律　First Law of Thermodynamics

等式　$\Delta U=q+w$　中，ΔU 为内能的变化，q是体系获得的热量，w 是对体系作的功。所以，一个体系的能量的任何变化，必须以出入体系的热和功做出说明。孤立体系的 q 及w 必然等于零，不可能发生净的能量变化。所以体系能量不变称为能量守恒。

9.38　热力学第二定律 Second Law of Thermodynamics

下列数学式中：

$$\Delta S > \frac{q_{irrev}}{T}$$

ΔS为熵的变化，q_{irrev}是沿着可逆途径的热变，T为绝对温度。对孤立体系例如宇宙，其 q 等于零，所以$\Delta S>0$。在宇宙间发生的所有过程的总和，导致熵的增加。但是，非孤立体系（所有化学反应）进行变化时，熵可以增大，也可以减小。

9.39　热力学第三定律　Third Law of Thermodynamics

在绝对零度时，任何纯物质的完整结晶具相同熵值。此时，标准熵值S°等于零。

9.40 Gibbs自由能，G Gibbs Free Energy，G

（J.W.Gibbs，1839～1903）

以下式定义的状态函数：

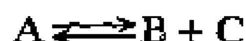
$$G = H - TS$$

H为焓，T是绝对温度，S代表熵。在恒温时，两状态时的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

自发反应$\Delta G < O$，平衡反应$\Delta G = O$，非自发反应$\Delta G > O$。

实例：反应



$$A \rightleftharpoons B + C$$

其自由能变化ΔG，标准自由能变化ΔG°及反应物和产物浓度间的关系可表示如下：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln\frac{[B][C]}{[A]} \cdot \frac{[A^\circ]}{[B^\circ][C^\circ]}$$

R是气体常数，T是绝对温度，[A],[B]及[C]是反应物和产物在反应混合物中的浓度（不是平衡浓度）。$[A^\circ]$ $[B^\circ]$和$[C^\circ]$是作参考的标准状态的浓度。后面三个浓度数值一般选为1，所以很少在方程式中出现。接近反应开始时，B和C的浓度低，所以

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\text{乘以大的负值}$$

即 $$\Delta G < 0$$

在平衡时，$\Delta G = 0$，因此

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$

9.41 标准自由能变化，ΔG° Standard Free Energy Change，ΔG°

在标准状态的两个体系之间的自由能变化

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K$$

ΔH°是反应的标准焓，T为绝对温度，ΔS°为反应的标准熵，R是气体常数，而K则为无单位的热力学平衡常数。热力学平衡常数代表两个常数的比值。其一采用平衡时的浓度，另一选用一个参考标准状态的浓度。后者（有时用符号Q代表）的数值一般选定为1。

实例：



$$C_2H_4\ (气) + H_2O\ (气) \rightleftharpoons C_2H_5OH\ (气)$$

$$K(气压^{-1}) = \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O}},\quad Q(气压^{-1}) = \frac{P^\circ_{C_2H_5OH}}{P^\circ_{C_2H_4} \cdot P_{H_2O}} = 1$$

P是平衡时气体的分压，P°是在标准参考状态时的气体分压。

	298K	500K
ΔH°，千卡[a]	−10.89	−11.23
ΔS°，卡度$^{-1}$	−30.02	−30.98
$T\Delta S^\circ$，千卡	−8.95	−15.49
ΔG°，千卡	−1.94	+4.26
K，气压$^{-1}$	26.42	0.0137

[a] 1千卡＝4.18千焦

在298K时，平衡偏向于方程式右边的化合物（乙醇）。而在500K时，乙烯和水的生成较为有利。

9.42　标准生成自由能，ΔG°_f　Standard Free Energy of Formation, ΔG°_f

在标准状态的一摩尔物质由它的组成元素（也在标准状态）形成时，自由能的改变。按惯例，所有元素在它们的标准状态的ΔG°_f都等于零。

实例：在298K时，



$$C\ (石墨) \longrightarrow C\ (气)$$

ΔG°_f（C，气）＝697.9千焦摩$^{-1}$（166.8千卡摩$^{-1}$）



$$C\ (石墨) + 2Cl_2\ (气) \Longrightarrow CCl_4\ (液)$$

ΔG°_f（CCl_4，液）＝−68.6千焦摩$^{-1}$（−16.4千卡摩$^{-1}$）

9.43　Helmholtz自由能，*A*（H.L.von Helmoholtz,1821-1894）Helmholtz Free Energy，A

用下式表示的一个状态函数：

$$A = U - TS$$

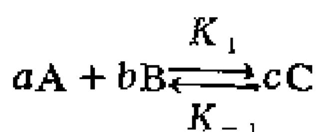
U为内能，T是绝对温度，S为熵。*Gibbs*自由能G和*Helmholtz*自由能A的差别为：

$$G - A = PV$$

更重要的是，从两种形式定义推导出的热力学关系可用于不同的情况。包含G的表达式一般较适用于恒温过程；而包含A的式子则较适用于恒压过程。

9.44　平衡常数，*K*　Eqiulibrium Constant,K

从反应平衡时存在的反应产物和作用物的相对量计算得出的数值。如下列反应：



$$aA + bB \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} cC$$

$$K = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

a,b及c是平衡方程式中，每一种相应物质的相对摩尔数，〔A〕〔B〕和〔C〕是这些物质的有效浓度（分压，摩尔分数，每升摩尔数，活度，逸度等等），k_1及k_{-1}为正及逆反应的速度常数。平衡常数的单位可有可无。平衡常数K与标准自由能变化$\Delta G°$的关系如下式：

$$\Delta G° = -RT\ln\left(\frac{K}{Q}\right)$$

R为气体常数，T为绝对温度，Q是一个常数。它与标准参考状态相联系，其数值定为1。

实例：在

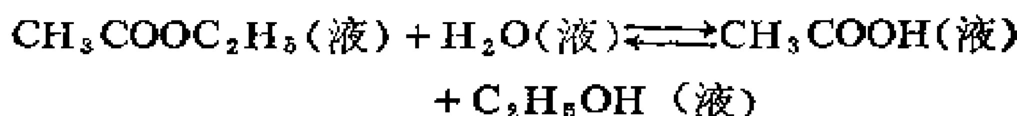


$$C_2H_6\text{（气）} \rightleftharpoons C_2H_4\text{（气）} + H_2\text{（气）}$$

中，298K时，$\Delta G° = 100.8$千焦摩$^{-1}$（24.10千卡摩$^{-1}$）。

$$K = 2.187\times10^{-8}\text{大气压} = \frac{P_{C_2H_4}\cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_6}}$$

而P是相应物质的分压。对下列反应：



$$CH_3COOC_2H_5(\text{液}) + H_2O(\text{液}) \rightleftharpoons CH_3COOH(\text{液}) + C_2H_5OH\ (\text{液})$$

298K时，$\Delta G^\circ = 3.72$千焦摩$^{-1}$（0.89千卡摩$^{-1}$）。

$$K = 2.2\times10^{-1} = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

9.45　逸度，f　Fugacity，f

代替压力的一个用词，其目的是将气体的非理想性状调节到理想性状。可用下式定义之：

$$\Delta G_p - \Delta G^\circ = RT\ln\left(\frac{f_p}{f_s}\right)$$

ΔG_p及ΔG°是相应于特定的压力和标准状态压力的摩尔自由能，R为气体常数，T为绝对温度，f_p及f_s则为在特定压力和标准状态压力的逸度。逸度与压力的比值即逸度系数r_i的定义。

$$\frac{f_i}{p_i} = r_i$$

逸度的单位与压力同。由于所有的气体在压力接近零时趋向于达到理想性状，$fi/pi\to1$。

9.46　活度，a　Activity，a

一个代替浓度的用词，为了将凝聚相物质从非理想性状调整到理想性状。其定义如下式：

$$a_i = r_i x_i$$

a_i是活度，r_i是活度系数，而x_i是所指物质的浓度。活度是无单位参数，活度系数具有浓度的反单位。活度系数基本上是一个校正因子。

9.47　浓度常数，K_C　Concentration Constant，K_C

对某反应计算出的平衡常数。反应产物及作用物在平衡时的相对数量是以浓度单位表示的。

9.48 电离常数

衡量某化学物质离解为离子的程度的平衡常数。

实例：水在298K时，



$$H_2O(液) \rightleftharpoons H^+（水溶液） + {}^-OH（水溶液）$$

$$K_{电离} = \frac{[H^+][^-OH]}{[H_2O]} = \frac{[1.004\times10^{-7}][1.004\times10^{-7}]}{[55.5]}$$

$$= 1.816\times10^{-16}摩升^{-1}$$

在大多数水溶液中，水的浓度不因少量离解而有明显变化，同时可将它的数值与平衡常数合并为一个新的常数。纯水的这个新常数以K_w表示，并称作为离子积常数。在298K时：

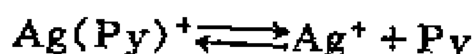
$$K_w = [H_2O]K_{(电离)} = [H^+][^-OH] = 1.008\times10^{-14}摩^2升^{-2}$$

在教科书中很少看到以单位表示K_w，但这样作是正确的。

9.49 不稳定常数（解离常数），K_d Instability Constant (Dissociation Constant), K_d

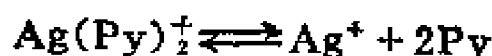
表示某种物质的解离程度的平衡常数

实例：在吡啶（*Py*）中，25℃时



$$Ag(Py)^+ \rightleftharpoons Ag^+ + Py$$

$$K_1 = \frac{[Ag^+][Py]}{[Ag(Py)^+]} = 1.0\times10^{-2}摩升^{-1}$$



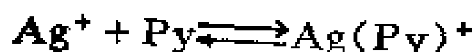
$$Ag(Py)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2Py$$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][Py]^2}{[Ag(Py)_2^+]} = 7.8\times10^{-5}摩^2升^{-2}$$

9.50 稳定常数（形成常数） Stability Constant (Formation Constant)

表示某种物质由其组分形成的倾向的平衡常数。稳定常数是不稳定常数的倒数。稳定常数愈大，这种物质就愈稳定。

实例：在吡啶（py）中，25℃时，下列反应



$$Ag^+ + Py \rightleftharpoons Ag(Py)^+$$

和



$$Ag^+ + 2Py \rightleftharpoons Ag(Py)_2^+$$

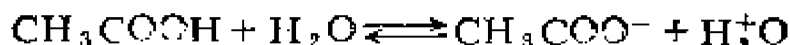
稳定常数分别为1.0×10^2升摩$^{-1}$及1.3×10^4升^{2}摩$^{-2}$。它们是

不稳定常数的倒数。

9.51 Brφnsted酸及其共轭碱；Brφnsted 碱及其共轭酸 Brφnsted Acid and Its Conjugate Base; Brφnsted Base and Its Conjugate Acid.

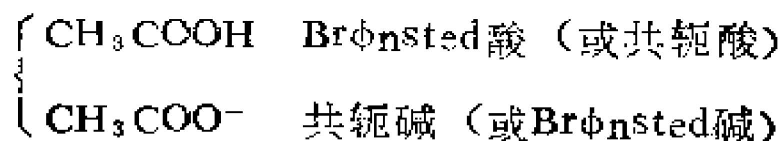
在化学反应中，能作为质子授体的物质是Brφnsted酸（J. N. Brφnsted，1879—1947）。它失去质子后余下的部分即此酸的共轭碱。能接受质子的物质则为Bronsted碱，并在质子化后成为此碱的共轭酸。这种共轭关系是由Lowry发展起来的(T.M. Lowry，1878—1936)。质子授—受体的概念常称为 Brφnsted-Lowry酸碱理论。

实例：在平衡混合物

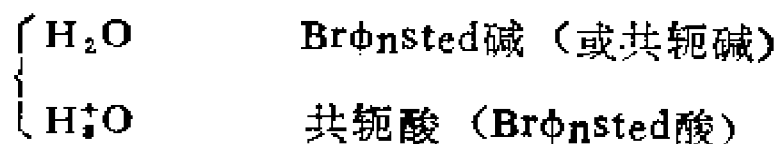


$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3^+O$$

中，CH_3COOH及H_3^+O是Brφnsted酸（质子授体），H_2O和CH_3-COO^-是 Brφnsted 碱（质子受体）。它们之间的共轭关系表示如下：

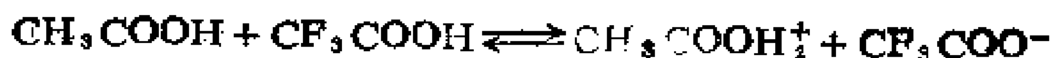


CH_3COOH	Brφnsted酸（或共轭酸）
CH_3COO^-	共轭碱（或Brφnsted碱）



H_2O	Brφnsted碱（或共轭碱）
H_3^+O	共轭酸（Brφnsted酸）

在平衡混合物



$$CH_3COOH + CF_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CF_3COO^-$$

中，CF_3COOH及$CH_3COOH_2^+$是 Brφnsted 酸，它们的相应共轭碱是 CF_3COO^- 及CH_3COOH。在此应注意的是，CH_3COOH是Brφnsted碱而不是酸。但在 CH_3COOH-H_2O 混合物中，CH_3-$COOH$却是Brφnsted酸。表9.51中列出其它一些酸碱共轭关系。

表9.51 共轭酸碱关系

Brφnsted酸（共轭酸）	共轭碱（Brφnsted碱）
H_2O	HO^-
H_3O^+	H_2O
CH_5^+	CH_4
$CH_3CH_2^+$	$CH_2=CH_2$
CH_3COCH_3	$OH_3COCH_2^-$
$(CH_3)_2C=OH^+$	$(CH_3)_2C=O$

9.52 Lewis酸和Lewis碱（G.N.Lewis，1875—1946） Lewis Acid and Lewis Base

Lewis酸是具接受电子对性质的物质，而Lewis碱则为给出电子对的物质。两者反应，产物为Lewis加成物。

实例：

Lewis酸		Lewis碱		Lewis加成物
$(CH_3)_3C^+$	+	Cl^-	⇌	$(CH_3)_3CCl$
$(CH_3)_3B$	+	$:NH_3$	⇌	$(CH_3)_3B^-N^+H_3$

可见，Brφnsted-Lowry酸碱理论是以质子为中心，而Lewis酸碱理论则以电子对为中心。

9.53 硬软酸碱，HSAB Hard and Soft Acids and Bases，HSAB

Lewis酸碱是按酸性和碱性的一种定性分类。Lewis酸碱可分为硬、软及交界三种。硬酸（电子对受体）一般具有高正电荷、小体积的接受部位，并且在它们的价电子层中，不存在未共用电子对。硬酸的特征是高电负性及低极化性。硬碱（电子对授体）一般难于氧化并且没有空的低能级轨道。硬碱的特征是有一个高电负性及低极化性的给电子原子。软酸的特征是具有高极化性、体积大的受电子原子。软碱一般具有容易被氧化剂脱除并在低能量空轨道上的电子。软碱的特征是有一个可极

化的授体原子。硬酸倾向于与硬碱结合，软酸则易与软碱结合。

表 9.53 酸碱的分类

酸		碱	
硬	软	硬	软
H^+, Li^+, Na^+	Cu^+, Ag^+, Au^+	H_2O	R_2S
Mg^{2+}, Mn^{2+}	Pd^{2+}, Pt^{2+}	HO^-	RS^-
Al^{3+}, Sc^{3+}	Tl^{3+}, $Tl(CH_3)_3$	F^-	CN^-
Cr^{3+}, Co^{3+}	RS^+	AcO^-	C_2H_4
Si^{4+}, Ti^{4+}	I^+, Br^+	ROH	C_6H_6
BF_3, $B(OR)_3$	BH_3	R_2O	H^-
RSO_2^+, SO_3	I_2, Br_2	RO^-	R^-
RCO^+, CO_2		RNH_2	CO

实例：表9.53中列出一些硬、软酸和碱。如其中 BF_3是一种硬酸，而BH_3则是软酸。了解下列情况具有指导意义，BH_3 与软碱（如一氧化碳及烯烃）生成的配合物就比它与硬碱生成的较为稳定。另一方面，硬酸-硬碱配合物（如$BF_3 \cdot OR_2$）则比硬酸-软碱配合物（如$BF_3 \cdot SR_2$）稳定些。在BF_3中，硼主要以B^{3+}的形式存在。由于 F 的强电负性，BF_3是硬酸。但在BH_3中，B呈中性，所以BH_3为软酸。

9.54 超酸 Superacid

一种酸性介质，其给质子能力大于 100% 硫酸。超酸一般为氟磺酸（FSO_3H）与Lewis酸SO_3和 SbF_5 的混合物。等摩尔的FSO_3H与SbF_5的混合物，俗称魔术酸（Magic Acid）。

9.55 酸的离解常数，K_a Acid Dissociation Constant, K_a

这个常数表达出一种Brφnsted 酸对于指定的对照碱的给质子能力。在稀的水溶液中，水就是那个对照碱。



AH（Brφnsted酸）+ H_2O（对照碱）$\rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K_a(AH)\text{摩尔升}^{-1}=[H_2O]K=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

K为体系的平衡常数。如为50%电离，则K_a等于氢离子浓度。若在其它溶剂中



$$AH+\text{溶剂}\rightleftharpoons\text{溶剂}-H^++A^-$$

$$K_a(AH)_{\text{溶剂}}=[\text{溶剂}]K=\frac{[A^-][\text{溶剂}-H^+]}{[AH]}$$

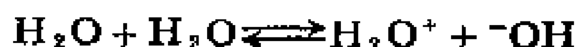
实例：稀的醋酸水溶液在25℃时，



$$CH_3COOH+H_2O\rightleftharpoons CH_3COO^-+H_3O^+$$

$$K_a(CH_3COOH)=1.76\times10^{-5}\text{摩尔升}^{-1}$$

纯水在25℃时，



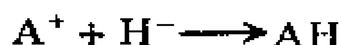
$$H_2O+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++{}^-OH$$

$$K_a[H_2O]=[H_2O]K=\frac{[H_3O^+][{}^-OH]}{H_2O}$$

$$=1.8\times10^{-16}\text{摩尔升}^{-1}$$

9.56 氢负离子的亲合力 Hydride Affinity

某物质与氢负离子反应的标准焓的负数。如



$$A^++H^-\longrightarrow AH$$

$$\text{氢负离子亲合力}A^+=\Delta H_f^\circ(A^+)+\Delta H_f^\circ(H^-)-\Delta H_f^\circ(AH)$$

氢负离子亲合力相当于键的异裂离解能$D(A^+-H^-)$，是 Lewis 酸的气相酸度的一种定量度量。氢负离子亲合力愈高，酸的酸性愈强。

实例。环戊基正离子及降冰片烷基正离子(见下图)的气相氢负离子亲合力分别为245及234千卡摩$^{-1}$(1025及979千焦摩$^{-1}$)。环戊基正离子是比降冰片烷基正离子强的Lewis酸。



(a)



(b)

(a) 环戊基正离子； (b) 降冰片烷基正离子

图9.56

9.57 酸度函数，H Acidity Function，H

参数H是定量度量一个溶剂体系的授予质子能力。以下列方程定义之：

$$H = \mathrm{pKa}(\mathrm{BH}^+) + \log\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{BH}^+]}$$

酸BH^+的 pKa 一般是已知的，BH^+及其共轭碱的相对浓度可以测得。

实例：以取代苯胺为质子受体，由 Hammett 酸性函数H_0可得溶剂体系的酸度。BH^+及 B 的浓度可用光谱方法测出，而BH^+的 pK_a是已知的。溶剂系统为60%（重量百分数）硫酸水溶液，其H_0值是 -4.32。测定时，以2,4-二硝基苯胺〔$pK_a(\mathrm{BH}^+) = -4.38$〕为碱性指示剂。一旦获得某溶剂系统的$H_0$，它就可用于在实验中测得未知的pKa。

9.58 酸的强度（酸度） Acid Strength (Acidity)

对于Brφnsted酸，以酸的离解常数来定量表示其酸性。对于Lewis酸，则以指定的Lewis酸的加成物的稳定性常数，定量地表示之；或以硬度或软度定性地表示之。在气相时的酸度一般通过氢负离子亲合力大小表示。对于具质子给予性（即酸性）的溶剂系统，则以酸度函数定量表示之。

9.59 碱的离解常数，K_b Base Dissociation Constant

这个常数表示一种Brφnsted碱从对照酸中接受一个质子的能力。



$$K_b(\mathrm{B})\text{摩升}^{-1} = [\mathrm{H_2O}]K = \frac{[\mathrm{BH}^+][^-\mathrm{OH}]}{[\mathrm{B}]}$$

K为体系的平衡常数。K_b愈大，碱性愈强。水溶液中酸碱共轭对的离解常数的乘积等于水的离子积，K_w。

$$K_a(\mathrm{BH}^+)\cdot K_b(\mathrm{B}) = K_w$$

所以，如果$K_a(\mathrm{BH}^+)$大（即为强酸），则$K_b(\mathrm{B})$小（为弱碱）。

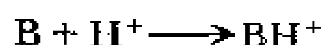
实例：

碱	K_b^a	共轭酸	K_a^a
$(CH_3)_2NH$	$10^{-3.27}$	$(CH_3)_2{}^{+}NH_2$	$10^{-10.73}$
HO^-	$10^{+1.74}$	H_2O	$10^{-15.74}$
H_2O	$10^{-15.74}$	H_3O^+	$10^{+1.74}$
CH_3O^-	$10^{+1.5}$	CH_3OH	$10^{-15.5}$

[a] 在稀水溶液中，单位为摩升$^{-1}$；这些数目的负对数值当然是 pK 值。

9.60 质子亲合力，*PA* Proton Affinity, *PA*

某种物质与质子反应的标准焓的负值，如



$$B + H^+ \longrightarrow BH^+$$

$$PA(B) = \Delta H_f^\circ(B) + \Delta H_f^\circ(H^+) - \Delta H_f^\circ(BH^+)$$

质子亲合力是Lewis及Brφnsted两种碱的气相碱度的定量度量。质子亲合力愈高，碱性愈强。

实例：

物质种类	质子亲合力 千卡摩$^{-1}$	质子亲合力 千焦摩$^{-1}$
CH_3NH_2	211.3	884.0
$CH_3COOCH_2CH_3$	198.0	828.4
CH_3COCH_3	194.6	814.2
$CH_3C\equiv N$	187.4	784.1
CH_3CH_2OH	186.8	781.6
苯	183.4	767.3
$CH_2=CHCH_3$	181.0	757.3
H_2O	168.9	706.7

9.61 碱的强度（碱性） Base Strength (Basicity)

Brφnsted碱的强度以碱的离解常数或一个相关值即其共轭酸的酸离解常数定量表示之。在水溶液中，

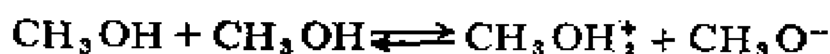
$$K_b(B) \cdot K_a(BH^+) = K_w$$

对于Lewis碱来说，用它的特定Lewis加成物的稳定性常数定量表示，或以其硬软度定性表示。气相碱性则以质子亲合力表示。溶剂系统的碱强度用酸性函数表示之。

9.62 质子自递作用 Autoprotolysis

两分子溶剂间的作用，其一作为Brφnsted酸，另一分子则作为Brφnsted碱。

实例：



$$CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

9.63 非质子溶剂 Aprotic Solvent

在特定反应条件下，不具质子授体功能的溶剂。

实例：象乙腈、二甲亚砜及六甲磷酰胺（HMPA）等，在大多数反应条件下不能作为质子授体的溶剂。

9.64 溶剂的均化效应 Leveling Effect of Solvent

比某溶剂的共轭酸酸性强的酸，在此溶剂中不能有明显量存在。同样，也没有比溶剂的共轭碱更强的碱，能够在此溶剂中以明显量存在。

实例：如果等浓度的HCl、HBr及HI分别置于水中，所得的三种溶液有相同的 H_3O^+ 浓度。因为上述这三种氢卤酸的酸性都比水的共轭酸H_3O^+酸性强些，即这些酸可能提供的质子都将使H_2O质子化。所以三种酸的水溶液中将无明显量的HX酸存在。

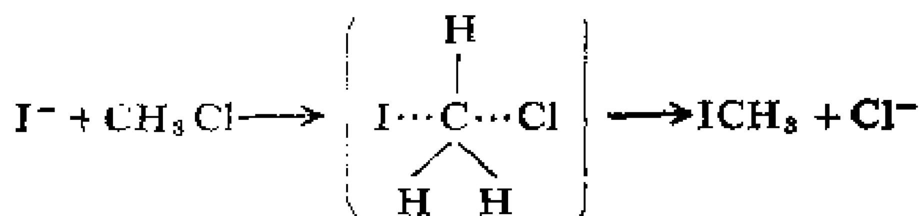


$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

9.65 反应坐标图 Reaction Coordinate Diagram

在反应物经过渡态及（或）中间体到产物的过程中，以势能变化作为反应物分子中原子间距离变化的函数作图，叫作势能曲线图。在此二维图中，以最优势的反应途径的势能作为纵坐标；横坐标则是一个叫做反应坐标的参数。反应坐标代表反应原子的位置变化，而这种变化是反应进行程度的衡量。

实例：氯甲烷中的氯离子被碘离子置换的反应

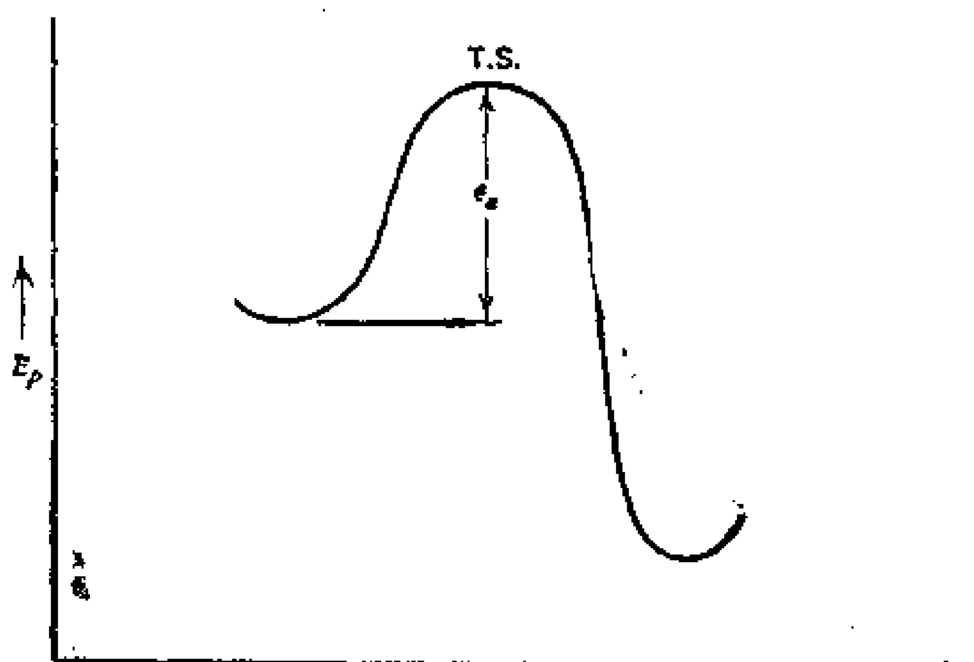


$$I^- + CH_3Cl \longrightarrow \left[I\cdots \overset{H}{\underset{H\ \ H}{C}} \cdots Cl \right] \longrightarrow ICH_3 + Cl^-$$

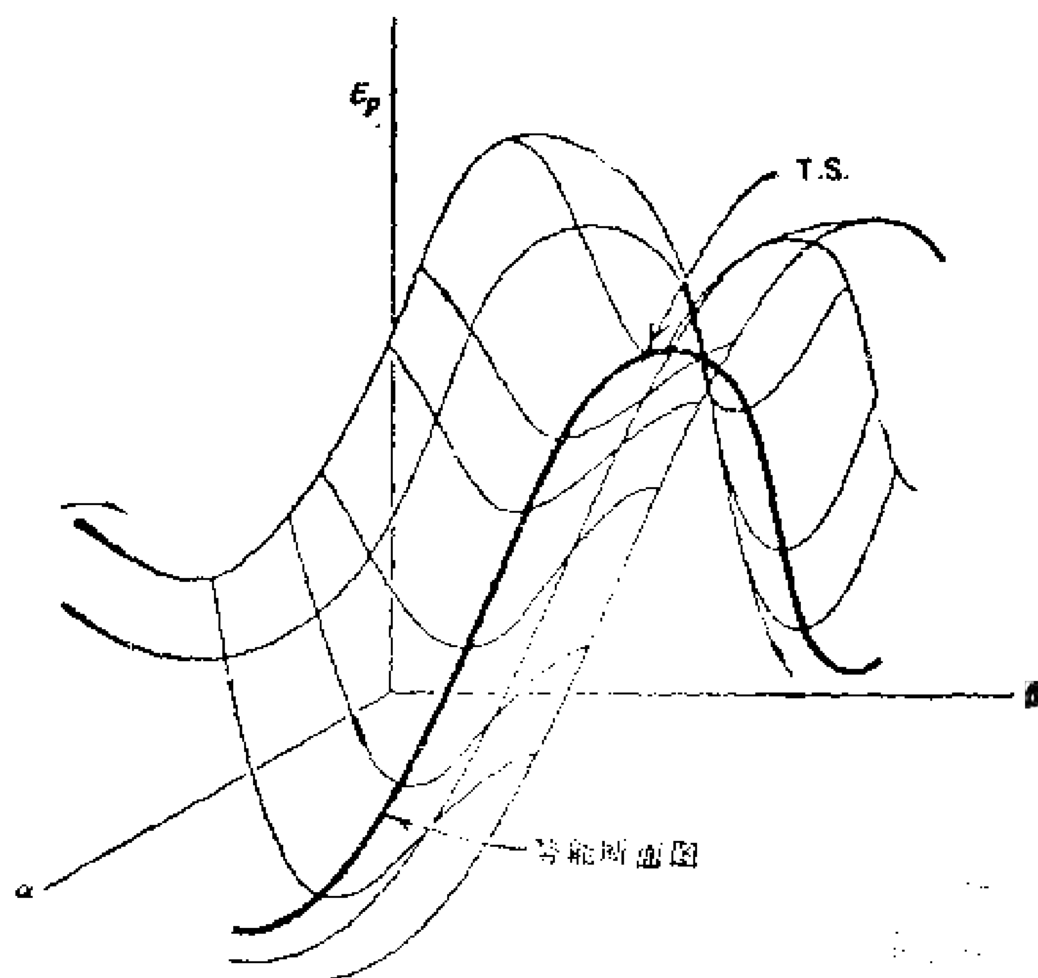
可用势能坐标图表示如下。曲线的最高点是过渡态，即反应式中方括号内的结构。反应坐标图代表一种微观现象。体系在反应开始与形成过渡态之间的势能差别ε_a为反应的活化能。它是一个微观量。如将它的平均值乘以阿佛加德罗数N_0，就得到每摩尔的活化能E_a（见9.75）。

$$\overline{\varepsilon_a} \times N_0 = E_a$$

这是一个宏观量。宏观量如自由能、焓、活化能等，通常都被不正确的列入图中，而反应进程这种微观概念却做为图中的横坐标（参见9.71）。下面的三维图——以两个反应进程与一个势能量作图，得到的是势能平面。图中黑体线代表最低能量的途径。它相应于二维图中的曲线。



(a)



(b)

(a) 势能Ep对反应坐标的二维图；
(b) 势能Ep对反应坐标α及β的三维图。

图9.65

9.66 过渡态 Transition State

在确定反应途径上的一种状态。它的特征是具有高于同一途径上邻近状态的 Gibbs 自由能或势能。此状态相应于势能曲线图上的最高处。

实例：在前面和后面的图中均以缩写字T.S. 代表过渡态。尽管反应进行按特定方向，但由T.S.形成作用或产物有相同的几率。

9.67 活化配合物 Activated Complex

假想的过渡态物种。根据定义，这类配合物是不能分离出

来的，所以，形成的和破裂的键都以虚线或点线表示，便于反映其中“部分”键的特征。代表活化配合物的结构通常放在方括号内。

9.68 中间体 Intermediate

一种极短暂存在的状态。其特征是具有比与之最接近的其它状态都低些的 Gibbs 自由能或势能。在势能曲线图中，中间体相应于最高点之间的最低点。它的寿命是极有限的，但比分子振动周期（$>10^{-12}$秒）却大得多。

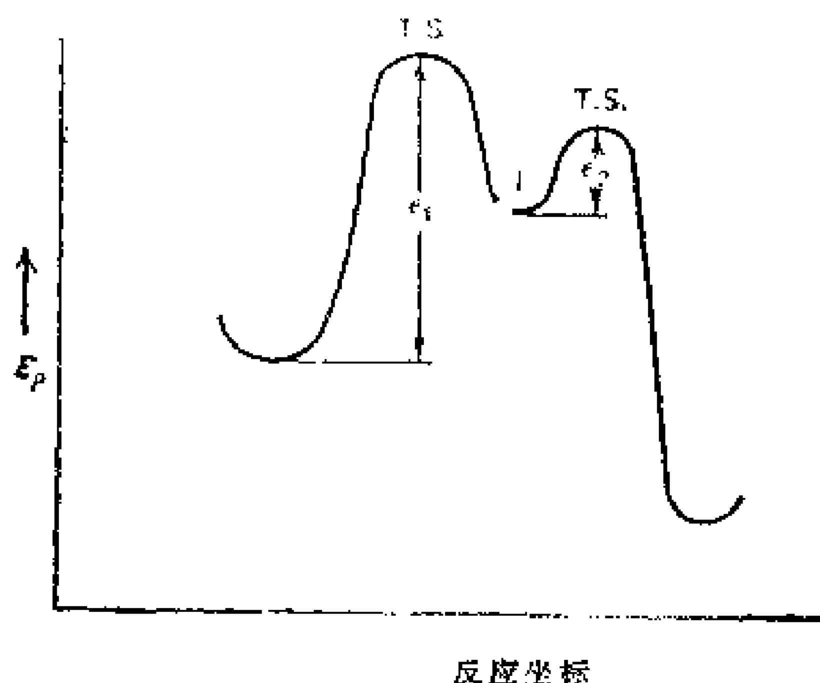


图9.68 两步反应的势能曲线图

实例：在典型的两步反应中，如



$$Y^- + R_3CX \xrightarrow{\text{第1步}} Y^- + R_3C^+ + X^- \xrightarrow{\text{第2步}} R_3CY + X^-$$

中间体R_3C^+在图中以“I”代表之。

9.69 反应步骤 Reaction Steps

多步反应（见10.04）中的一系列基元反应（通过单一过渡态进行的反应）。

实例：一步反应只有一个过渡态，而无中间体。两步反应

有两个过渡态和一个中间体，n步反应则有n个过渡态和$(n-1)$个中间体。

9.70 Hammond假设 Hammond Postulate

(G.S.Hammond 1921～)

在一个反应的任何单个步骤中，过渡态的几何形状及结构式或与反应物，或与产物或与中间体（假如有的话）相象，取决于它们之中哪一个过渡态能量接近。这意味着在一个吸热性步骤中过渡态与产物相象，而在放热性步骤中则过渡态与反应物相象。

实例：用方程式描述的一个两步反应，其势能曲线图如下。



第1步为吸热反应，所以过渡态与中间体I比与反应物更相象些。第2步是放热的，所以此步的过渡态与中间体比与产物更相象些。

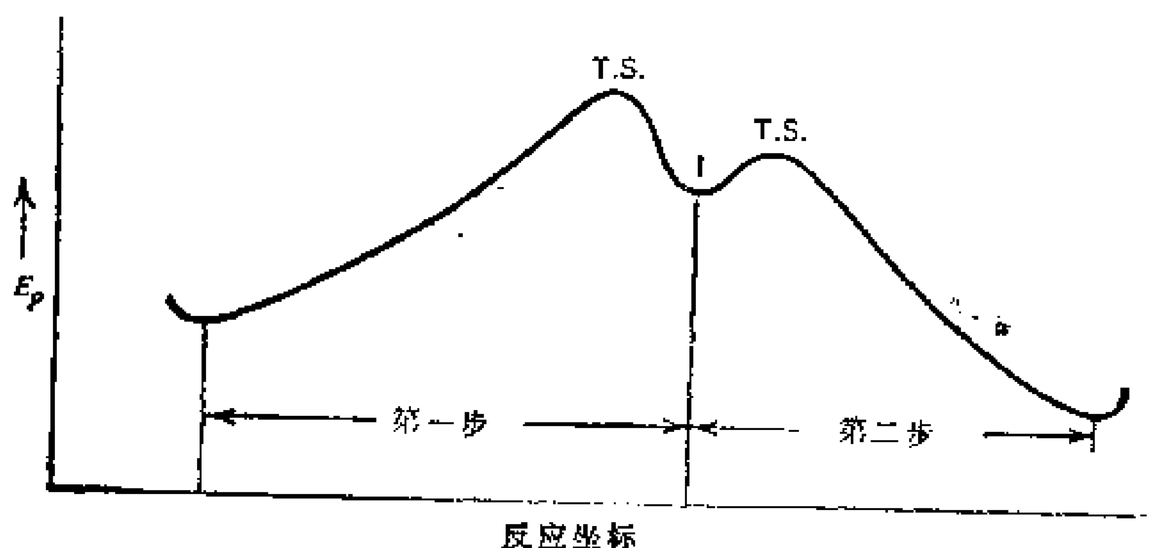


图9.70 说明Hammond假设的势能曲线图

9.71 自由能级图 Free Energy Diagram

表示在反应进程中反应物、过渡态、中间体及产物的相对Gibbs自由能级图。

实例：在两步反应A→B→C中，自由能级图指出五种状态

的相对自由能量。它们相应于势能曲线图中的最高或最低点。

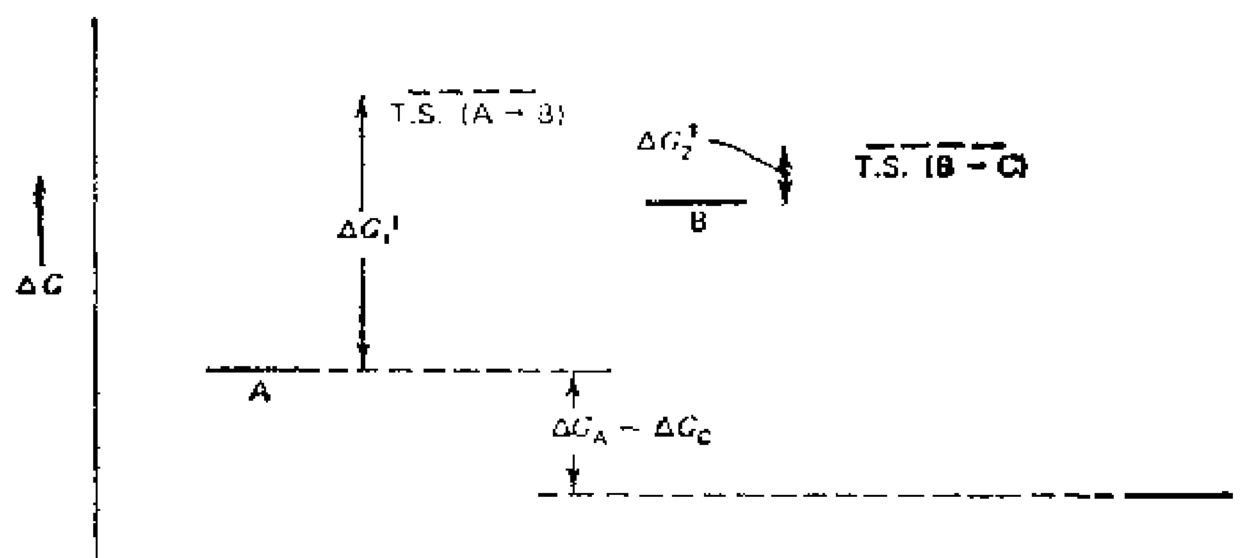


图9.71 一个两步反应的自由能级图

为了清楚一些，将这些点分开划出，并按照它们所代表的状态在反应过程中出现的顺序排列。它们不宜用一连续曲线连接起来，而且横坐标不作说明。A 点表示开始的体系，B 点是中间体，C 点为体系终点。另外还有两个过渡态（T.S.）。这类图是用来表示宏观性质，而不是个别反应分子的微观性质。后者则表示在反应进程图中（见9.65）。

9.72 活化自由能，$\Delta G^{\neq}$ Free Energy of Activation, $\Delta G^{\neq}$

过渡态与反应物的Gibbs自由能之差。

实例：图9.71表明一个两步反应（两个过渡态）A→B→C 的自由能级图。每一步的活化自由能可从下列方程计算。

$$\Delta G^{\neq} = RT\left(\ln \frac{kT}{nk_r}\right)$$

R为气体常数，T是绝对温度，k是Boltzmann常数，h是Planck常数，k_r是由实验得来的速率常数。在恒压下溶液中反应，活化自由能与 Arrhenins活化能E_a的关系则以下列方程式表示。在此，$\Delta S^{\neq}$为活化熵。

$$\Delta G^{\neq} = E_a - RT - T\Delta S^{\neq}$$

9.73　活化焓（热），$\Delta H^{\neq}$　Enthalpy (heat) of activation, $\Delta H^{\neq}$

过渡态与反应物的焓差：

$$\Delta H^{\neq} = \Delta G^{\neq} + T\Delta S^{\neq}$$

$\Delta G^{\neq}$为活化自由能，$\Delta S^{\neq}$为活化熵，T是绝对温度。在恒压下及溶液中的反应，活化焓与活化能E_a的关系如下式：

$$\Delta H^{\neq} = E_a - RT$$

在25℃时，E_a与$\Delta H^{\neq}$之差约为0.64千卡摩$^{-1}$。

9.74　活化熵，$\Delta S^{\neq}$　Entropy of Activation, $\Delta S^{\neq}$

过渡态与反应物的熵差：

$$\Delta S^{\neq} = \frac{\Delta H^{\neq} - \Delta G^{\neq}}{T}$$

其中$\Delta H^{\neq}$、$\Delta G^{\neq}$及T的含意如前。活化熵一般采用速率的实验数据，通过下列方程式计算。

$$\Delta S^{\neq} = \frac{E_a - RT - \Delta G^{\neq}}{T}$$

9.75　Arrhenius活化能，E_a（Svante Arrhenius, 1859—1927）Arrhenius Energy of Activation, E_a

一个将速度常数与温度按下式相联系的运算数量

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k为速度常数，A是个常数，叫做指前或频率因子。R及T意义如前。在恒压下，并假定温度对A的影响很小，则

$$E_a = RT^2\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_p = -R\left(\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)}\right)_p$$

在恒压下溶液中的反应，活化自由能$\Delta G^{\neq}$和活化焓$\Delta H^{\neq}$与Arrhenius活化能的关系表示如下：

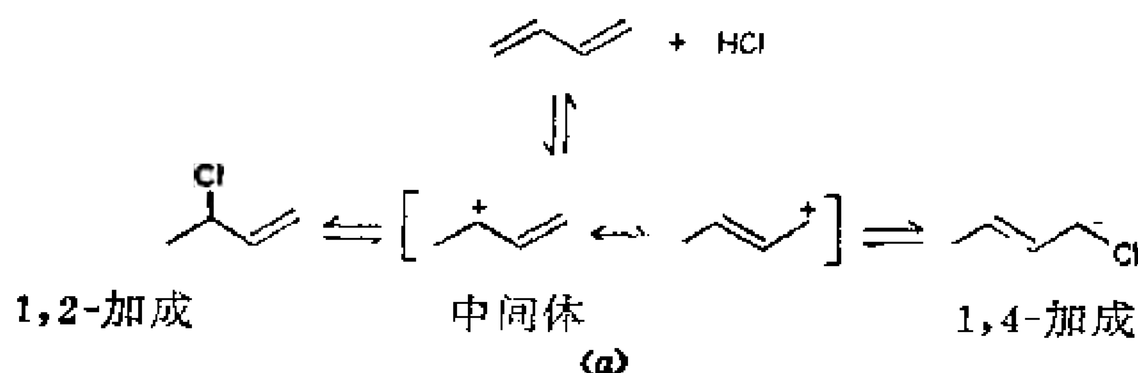
$$E_a = \Delta G^{\neq} + T\Delta S^{\neq} + RT = \Delta H^{\neq} + RT$$

$\Delta S^{\neq}$是活化熵。在25℃时，$\Delta H^{\neq}$与E_a之差约等于0.6千卡摩$^{-1}$。

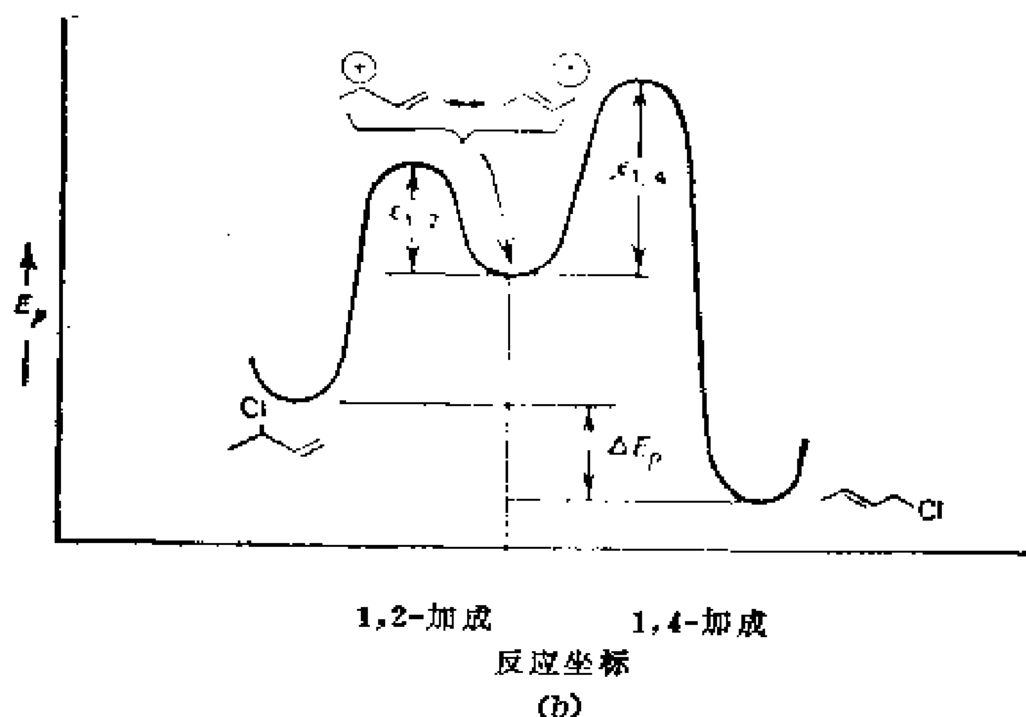
如果在自由能级图中以E_a取代活化自由能$\Delta G^{\neq}$，那么就是假定熵因素及RT是不足轻重的。

9.76　热力学（或平衡）控制 Thermodynamic (or Equilibrium) Control

在可逆反应条件下，生成产物的比例由每一种产物的相对稳定性决定。这种稳定性是以它的标准自由能（ΔG°）。度量平衡混合物的组成，并不取决于反应中每个产物形成的快慢（$\Delta G^{\neq}$）。



(a)



1,2-加成　　1,4-加成

反应坐标

(b)

(a) HCl与1，3-丁二烯的1，2-及1，4-加成
(b) HCl与1，3-丁二烯加成中第二步的势能曲线图

图9.76

实例：1,3-丁二烯与HCl加成可得到两种主要产物(同一种

间体），如下图。较稳定的1,4-加成产物在较高温度时占优势，且平衡较快到达，尽管它的形成比1,2-加成产物要慢些。在较低温度时，平衡不能很快到达，则 1,2-产物占优势。在多数情况下，最稳定的产物（热力学产物）可能也是形成最快的产物（动力学产物）。

9.77　动力学控制　Kinetic Control

每一种可能产物的数量是由它形成的快慢而不是由它的相对稳定性ΔG°的函数所决定。

实例：见9.76。

9.78　动力学　Kinetics

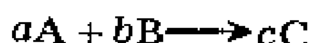
处理反应速率的学科。

9.79　反应程度，ξ(xi)　Extent of Reaction，ξ(xi)

描述反应进行到什么程度以表达反应速率的有用词汇。在反应开始时它等于零，并随着反应进行而逐渐增高。

9.80　反应速率，ν　Rate of Reaction，ν

反应进行快慢的定量尺度，对于一步反应



$$aA + bB \longrightarrow cC$$

其反应速率以下式表示

$$\nu = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt}$$

a、b、c为系数，[A]、[B]、[C] 则代表物质的相应浓度，另一种不大常用的定义是用反应进行程度描述反应速率。

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{dn_a}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_b}{dt} = \frac{1}{c}\frac{dn_c}{dt}$$

$\dot{\xi}$为反应速率，ξ为反应进行程度，n_a、n_b、n_c为物质数量。在一步反应中反应物减少的速率 $-d[A]/dt$ 或 $-d[B]/dt$、或产物生成的速率 $d[C]/dt$ 只在所有涉及到的物质品种的化学计量数为 1 时才等于反应的速率。

9.81　速率方程　Rate Equation

表达反应速率与反应混合物中存在物种的浓度之间关系的方程式。速率方程也叫速率定律（rate law），常用来证实或否定一个假定的反应历程。

实例：一步反应　$1A + 1B \rightarrow 1C$
的速率方程为：

$$速率 = \nu = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B]$$

k代表速率常数，方括号内的符号表示浓度。

在两步反应　$A + B + D \rightarrow E$中：



$$1A + 1B \longrightarrow 1C \quad 步(1)$$



$$1C + 1D \longrightarrow 1E \quad 步(2)$$

如步（1）比步（2）慢，那么，速率方程

$$速率 = \nu = k_1[A][B]$$

k_1为步（1）的速率常数。速率方程指出反应速率不决定于D的浓度，因为后者不参与那个慢的一步反应。

9.82　反应级数　Reaction Order

用数字表示实验测得的反应速度与反应物浓度之间的依赖关系，又称动力学级数（kinetic order）。

实例：如某反应的速率方程为

$$速率 = k\frac{[A]^1[B]^2}{[C]^2} = k[A][B]^2[C]^{-2}$$

那么，对A来说，动力学级数为1（一级）；对B则级数为2（二级）；对C为-2。总的反应级数为1。若反应速率方程为下式：

$$速率 = k[A]^a[B]^b$$

则总的反应级数是指数之和即$a + b$。

9.83　分子性　Molecularity

一步反应中所包括的作用物数目。分子性不用于有多步反应的总反应。

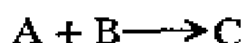
实例：在两步反应$A + B \rightarrow C \rightarrow D$中，第一步的分子性为二

（双分子），第二步为一（单分子）。任一单个基元反应的分子数等于它的级数。

9.84　速率常数，k　Rate Constant, k

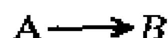
在速率方程中的一个比例常数。它将浓度与速率联系起来。速率常数与浓度无关，而与温度及反应的特征有关。

实例：下列反应及其速率方程



$$\text{速率} = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k[\mathrm{A}][B]$$

速率常数k的单位为升摩$^{-1}$秒$^{-1}$。但下列反应



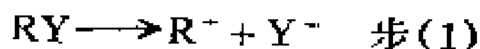
$$\text{速率} = \frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$

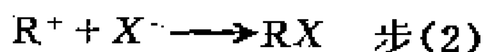
其速率常数k的单位为秒$^{-1}$。

9.85　决定速度一步　Rate-Determining Step

在多步反应中最慢的一步。

实例：在两步反应





中，第一步一般都比第二步慢得多。所以整个反应的速率基本上与第一步相同，第一步就称为决定速度的一步或是限速一步（rate limiting step）。

9.86　反应活性　Reactivity

这个动力学术语是不同物质的相关反应速率常数的比较。一个反应是为主的，另一个则是参考（或对照）反应。

实例：硼氢化钠在0℃及异丙醇中还元异戊酮的 k 为 7×10^{-4} 升摩$^{-1}$秒$^{-1}$，而环己酮的同一反应，k为161×10^{-4}升摩$^{-1}$秒$^{-1}$。因此说环己酮的反应比环戊酮活泼些，或是环己酮有较高的反应活性。

9.87 相对速率 Relative Rate

人为地将参考反应的速率常数定为1时，与之对比的指定反应的速率常数。

实例：表9.87列出在50℃，以溴乙烷为参考（或对照）物时，各种溴代烷的相对水解速率。

表9.87 溴代烷烃在水中及50℃时的相对水解速率

溴代烷烃	相对速率
CH_3Br	1.05
C_2H_5Br	1.00
$(CH_3)_2CHBr$	11.6
$(CH_3)_3CBr$	1.2×10^6

9.88 动力学稳定性 Kinetic Stability

一种化学物质难以发生某特定反应，也就是说其反应速率常数很小。

实例：乙烷对溴的四氯化碳溶液表现不活泼，而在同样条件下，乙烯却极活泼。动力学稳定性与活化能有关，它不应与由标准生成热ΔH_f°决定的热力学稳定性混淆。

9.89 热力学稳定性 Thermodynamic Stability

物质生成热ΔH_f°大小或是体系标准自由能 ΔG° 大小的衡量。ΔH_f°或 ΔG° 的正值愈小或负值愈大，物质或体系就愈稳定。稳定性与热力学稳定性为同义语。

实例：乙烷的ΔH_f°为-84.5千焦摩$^{-1}$（-20.2千卡摩$^{-1}$），乙烯的ΔH_f°为$+52.3$千焦摩$^{-1}$（$+12.5$千卡摩$^{-1}$），所以乙烷比乙烯稳定性大些。同理，反-2-丁烯比顺-2-丁烯稳定。下列平衡



$$C_2H_4\ (气) + H_2O\ (气) \rightleftharpoons C_2H_5OH\ (气)$$

在0℃时的标准自由能差为-8.12千焦摩$^{-1}$，所以 C_2H_5OH 比它的组成分C_2H_4及H_2O要稳定些。

9.90 假动力学 Pseudo Kinetics

正常出现在速率方程中的某物质基本保持其浓度恒定的现象。此时所观察到的速率常数不能代表反应的真实情况。

实例：一步反应 $A+B \longrightarrow C$

速率方程

$$\text{rate}=\nu=-\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B]}{dt}=k[A][B]$$

这应当是一个二级反应，但如果 B 的浓度远远大于 A，速率方程就要改写为：

$$\text{rate}=\nu=-\frac{d[A]}{dt}=k'[A] \quad k'=k[B]$$

此反应称为假一级反应。

9.91 扩散控制速率 Diffusion Controlled Rate

一个双分子反应，在每次反应物相碰撞时都以 100% 效率进行（又称碰撞控制速率，Encounter Controlled Rate）。所以在指定的反应条件下，它以可能的最高速率常数 k_d 发生。

$$k_d=\frac{8RT}{3000\eta}$$

R 为气体常数，T 为绝对温度，η 为介质粘度，单位是泊。这些反应的活化自由能可忽略不计或不存在。它们进行特别快，如典型的 $k_d=109$ 升摩$^{-1}$秒$^{-1}$。

9.92 半衰期，$t_{1/2}$ Half Life, $t_{1/2}$

反应物的浓度降到原来的一半时，所需的时间。

实例：一级反应的速率方程为

$$\text{rate}=k[A]=-\frac{d[A]}{dt}$$

A 的半衰期 $t_{1/2}$ 以

$$t_{1/2}=\frac{\ln\frac{[A]}{[A/2]}}{k}=\frac{0.693}{k}$$

表示之。一级反应的半衰期与反应物开始时的浓度无关。级数较高的反应则不然。

9.93 同离子效应 Common Ion Effect

将在反应中形成的某种离子加入反应物所产生的效应。其结果是降低反应速率。

实例：氯化二苯甲基的溶剂分解速率因氯离子的加入而降低。



$$(C_6H_5)_2CHCl \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C^+H + Cl^-$$

此反应的第一步为限速步骤。加入 Cl^- 根据质量作用定律影响平衡，因而影响反应总速率。

9.94 盐效应 Salt Effect

由于加入一种盐（电解质）而改变反应速率，尽管该盐并不具有与反应物或产物相同的离子。盐的加入改变了溶液的离子强度，因而影响到形成的或破坏的离子的自由能，

实例：加入$LiClO_4$一般可增加 S_N1反应的速率，因为在决定反应速度的一步中有离子形成：



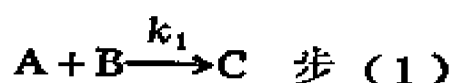
$$RX \rightleftharpoons R^+ + X^-$$

而溶液的离子强度增加，将有利于上述离子的生成。

9.95 稳态 Steady State

在反应过程中，某特定物质的浓度保持恒定的状态也称为固定状态（Stationary state），意即进入状态的物质数量与离开的数量相平衡。

实例：下列两步反应



$$A + B \xrightarrow{k_1} C \quad 步（1）$$



$$C \xrightarrow{k_2} D \quad 步（2）$$

这两步的速率方程为

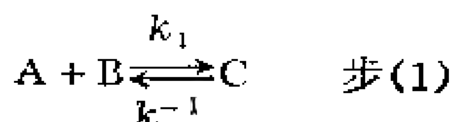
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{d[D]}{dt}=k_2[C]$$

假如C在生成后立即反应下去，它将达到稳态浓度，

$$\frac{d[C]}{dt}=0,\quad \frac{d[D]}{dt}=k_1,[A][B]$$

活泼中间体一般都认为达到稳态浓度。如果有下列预平衡



步(1)



步(2)

并得到C的稳态，那么

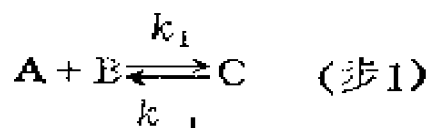
$$\frac{d[C]}{dt}=k_1[A][B]-k_{-1}[C]-k_2[C]=0$$

$$[C]=\frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2}$$

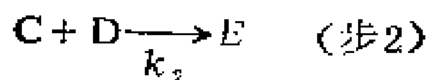
9.96 预平衡 Preequilibrium

在反应顺序中，在限速一步之前已建立平衡的情况。也称为前平衡（prior equilibrium）。

实例：一个两步反应



（步1）



（步2）

如步 2 比步 1慢，则可建立预平衡，同时C将达到稳态浓度：

$$\frac{d[C]}{dt}=0=k_1[A][B]-k_{-1}[C]-k_2[C][D]$$

若k_2[C][D]小到可忽略不计，

$$[C]=\frac{k_1[A][B]}{k_{-1}}=K[A][B]$$

K为平衡常数，那么

$$\frac{dE}{dt}=k_2K[A][B][D]$$

9.97　一般酸或碱催化　General Acid or Base Catalysis

任一种Brφnsted酸（或碱）的存在使反应速率增大；存在的每一种酸（或碱）可单独提高速率。就整个反应而言，酸（或碱）没有变化。

实例：如果一个水溶液反应被H_3O^+及未离解的酸HA_i所催化，称为一般酸催化。下列的两步反应：



$$Y+HA_i\overset{慢}{\rightleftharpoons}YH^++A_i^-$$



$$YH^+\xrightarrow{快}产物$$

HA_i代表各种酸，HA_1、HA_2等等，其速率方程为

$$速率=\{k[H_3O^+]+k_1[HA_1]+k_2[HA_2]+\cdots\}[Y]$$

每一个酸各自独立地影响总速率。一般碱催化是Brφnsted碱的类似作用。

9.98　特殊酸或碱催化　Specific Acid or Base Catalysis

反应被一种特定的酸或碱而不是一大类酸(或碱)所催化。从反应总体看，酸或碱无变化。

实例：下式所代表的两步酸-催化水溶液反应



$$Y+HA\overset{快}{\rightleftharpoons}YH^++A^-$$



$$YH^+\xrightarrow[k_2]{慢}产物$$

其速率为：

$$速率=k_2K\frac{[Y][HA]}{[A^-]}$$

如果介质中还有另外的酸存在，最强的酸永远是H_3O^+（见9.64），而且只有它的浓度出现在上面的速率方程中。特殊碱

催化是Brønsted碱的类似作用。用实验方法可区别一般酸催化与特殊酸催化，即通过观察反应速率与缓冲溶液浓度的函数关系。若在 pH 恒定时，反应速率随着酸的浓度的增加而增高，则为一般酸催化反应。

9.99　过渡态理论　Transition State Theory

一种反应速率的理论。它假定在一个基元反应（见10.04）中，反应物必须通过一个过渡态。反应物与活化配合物呈平衡状态。如双分子反应



$AB^{\neq}$是过渡态的一种活化配合物。Eyring方程就是从过渡态理论发展的。

9.100　Eyring方程（Henry Eyring, 1901—）Eyring Equation

方程式

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}$$

k_r是速率常数，k是Boltzmann常数，h是 Planck常数，T为绝对温度，$\Delta G^{\neq}$为Gibbs活化自由能，R为气体常数。此方程式最常用于从速率数据来测定活化自由能并由此得出活化焓（$\Delta H^{\neq}$）和活化熵（$\Delta S^{\neq}$）。在恒压下的溶液反应中：

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} = E_a - RT - T\Delta S^{\neq}$$

E_a是Arrhenius活化能。

9.101　Arrhenius方程（Svante Arrhenius, 1859—1927）Arrhenius Equation

在方程式

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

中，k是速率常数，A 是叫做频率因子的常数，E_a 为活化能，R、T的意义同前。此反应最常用于从速率数据测定活化能。以$\ln k$对$1/T$作图，得到一条直线。其斜率为$-E_a/R$，截距为$\ln A$

(见9.75)。

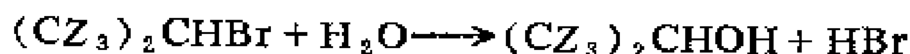
9.102　动力学同位素效应　Kinetic Isotope Effect

同位素取代后所产生的速率变化，一般以速率常数的比值表示之。正同位素效应的 $k_{轻}/k_{重}$ 比值大于1，逆同位素效应则小于1。一级同位素效应是在决定速率一步中，因被同位素取代的原子上的键的形成及破裂所导致的效应。二级同位素效应则是由于被同位素所取代的原子未参与决定速率一步中的键的形成或破坏的后果。

实例：甲苯的自由基溴代反应



Z为 H 或 D。此反应的 k_H/k_D 等于 4.6。一般一级同位素效应 k_H/k_D 在2～7。在溴代异丙烷的溶剂分解作用中：



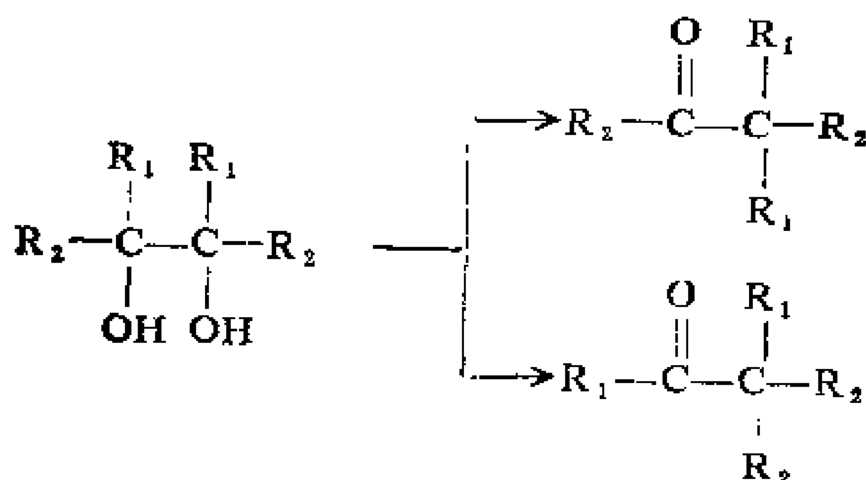
$$(CZ_3)_2CHBr + H_2O \longrightarrow (CZ_3)_2CHOH + HBr$$

Z为H或D，k_H/k_D 等于1.34。二级同位素效应 k_H/k_D 多在0.6到2之间。

9.103　迁移倾向性　Migratory Aptitude

此名词是用来比较在反应进程中，不同原子或基团（通常为两个也可能三个相仿位置中之一）转移到另一原子上的相对速率。迁移倾向性大小是反应类型及反应条件的函数。

实例：在下列类型的片呐醇重排反应中，

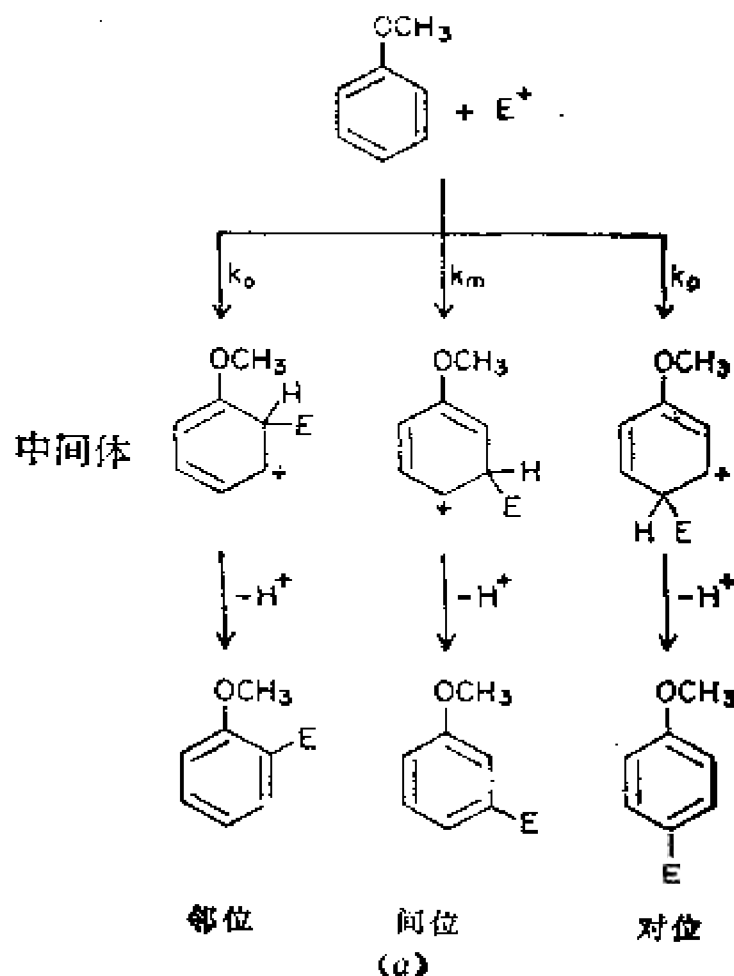


不同基因的相对迁移倾向性为：对甲氧苯基，500；对甲苯基，15.7；间甲苯基，1.95；间甲苯氧基，1.6；苯基，1.0；对氯苯基，0.66。可见，在此反应中，供电基因有利于迁移。

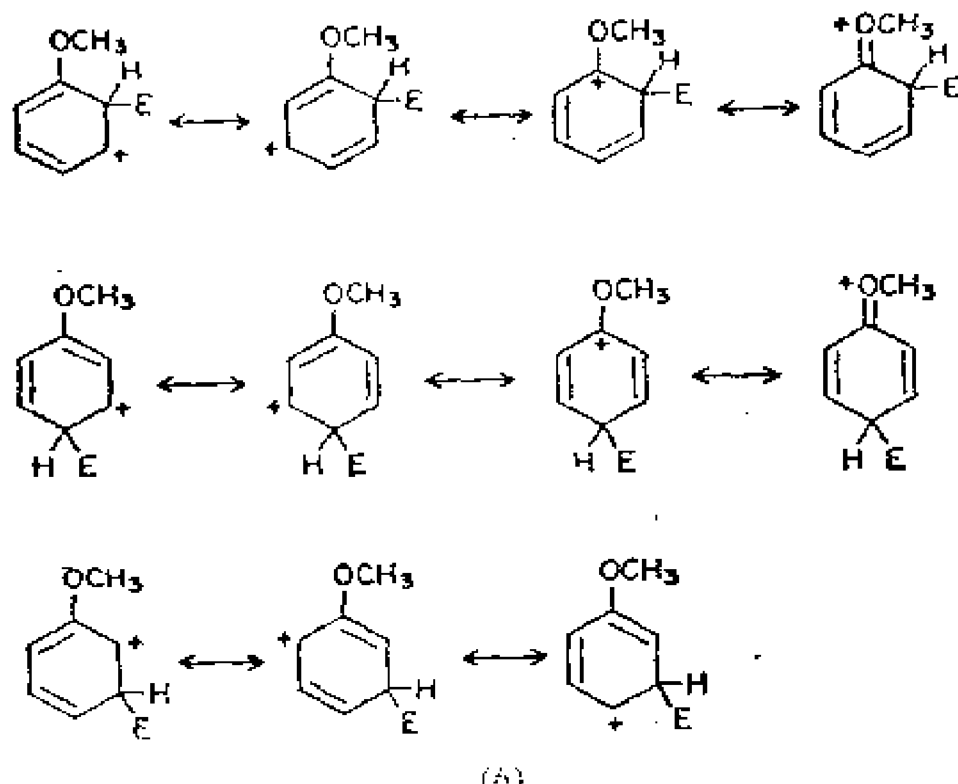
9.104 取代基效应 Substituent Effect

当一个氢原子被其它原子或基团置换后，反应的速率常数或平衡常数的变化。这类取代基效应是取代基体积的影响（空间效应）和（或）取代基对反应部位电子密度高低的影响（电子效应）。电子效应有吸电、供电两种，又可细分为诱导效应和共轭效应。诱导效应取决于取代基排斥或吸引电子的内在能力，即它的电负性。影响方式或是通过σ键或是空间传递，并随着取代基与反应中心距离增大而削弱。共轭效应则是通过π体系（见3.36）的电子离域现象的结果。

实例．苯甲醚的亲电芳香取代反应（见10.59）可导致邻-



(a)



(a) 苯甲醚的亲电芳香取代; (b) 邻、对及间取代中间体的共振稳定化作用。

图9.104

间-及对-取代反应。甲氧基的存在影响到生成中间体的三种可能的过渡态的相对能量高低。实际上，这些能量可通过考察中间体的结构而估计出（9.70）。甲氧基产生供电性共轭效应(+R),因而便于正电荷离域。在邻及对位取代的中间体中，正电荷可以离域到取代基上，但在间位取代的情况下，不可能有显著的离域作用。不过，在所有三种中间体中，甲氧基也产生吸电子的诱导效应（－I）。在邻及对位取代的情况下，甲氧基的+R和－I效应合并产生净的供电效应，使相应的中间体稳定化。而在间位情况下，吸电性-I效应占优势，使其中间体比邻及对位中间体能量高得多。这个甲氧基取代基也使邻位中间体有更为不利的空间效应。所以此反应的最终产物的分配情况是对>邻>>>>间（即$k_{p}>k_{o}>>>>k_{m}$）。苯甲醚的亲电芳香取代反应比苯快1000倍。苯甲醚环上每个位置的速率常数可用分速率因子表示。

9.105 分速率因子 Partial Rate Factor

在苯衍生物中，一个特定位置的取代速率与相似取代反应在苯环上一个位置的取代速率之比。

实例：一取代苯φZ中，对、间及邻位的分速率因子f分别为：

$$f_p^{\phi Z}=\left(\frac{k_{\phi Z}/1}{k_{\phi H}/6}\right)\cdot\left(\frac{\%\text{对位}}{100}\right)$$

$$f_m^{\phi Z}=\left(\frac{k_{\phi Z}/2}{k_{\phi H}/6}\right)\cdot\left(\frac{\%\text{间位}}{100}\right)$$

$$f_o^{\phi Z}=\left(\frac{k_{\phi Z}/2}{k_{\phi H}/6}\right)\cdot\left(\frac{\%\text{邻位}}{100}\right)$$

对位取代只有一种可能的位置。由于苯环有六个可能的取代位置，在$f_p^{\phi Z}$方程中，$k_{\phi H}$须除以6，间及对取代物则只有两个可能的等同位置，而不是苯的6个位置。所以这里$k_{\phi Z}$要除以2，而$k_{\phi H}$除以6。甲苯的溴代比苯的溴化快605倍。于是得到三种产物：66.8%对溴甲苯；0.3%间溴甲苯和32.9%邻溴甲苯。其分速率因子为

$$f_p^{\phi Z}=2425$$

$$f_m^{\phi Z}=5.4$$

$$f_o^{\phi Z}=597$$

如对某个位置说$f>1$，那么这个位置与苯相比被活化；如$f<1$则被钝化。

9.106 Hammett方程（Louis P, Hammett, 1894—）Hammett Equation

下列形式的方程

$$\log\frac{k_Z}{k_o}=\rho\sigma$$

k_Z是带有取代基的一种化合物的反应速率常数，k_o是未取代的这种化合物的反应速率常数。ρ是标志反应对取代基效应的灵敏度的数目字。σ则是表示取代基的电子效应的常数。σ的数值是从苯甲酸的解离常数k_o及一种取代苯甲酸的解离常数K_Z

通过下面关系式确定的。

$$\sigma = \log \frac{K_Z}{K_O}$$

正值的σ表明取代基为吸电性（$K_Z>K_O$），负值的σ则表明取代基为供电性($K_Z<K_o$)。以$\log K_z/K_o$对σ作图，得到斜度为ρ的直线。反应部位电子密度高有利的反应具负ρ值，从而反应部位吸引电子有利的反应具正ρ值。很多类型的平衡反应的ρ值可将Hammett反应中的速率常数换为平衡常数K'_O及K'_Z求得。因Hammett方程有某些局限性，故曾在σ值的选择下进行各种修正以改进之。

实例：下表中列出一些σ常数及ρ值。

表 9.106a　Hammett取代基常数，σ

取代基	间	对
$-OH$	+0.12	−0.37
$-OCH_3$	+0.12	−0.27
$-NH_2$	−0.16	−0.66
$-CH_3$	−0.07	−0.17
$-H$	0.00	0.00
$-Cl$	+0.37	+0.23
$-CF_3$	+0.43	+0.54
$-NO_2$	+0.71	+0.78

表 9.106b　间及对-取代苯衍生物的ρ值

平衡或速率	ρ
$RC_6H_4COOH + H_2O \rightleftharpoons RC_6H_4COO^- + H_3O^+$	1.00
$RC_6H_4NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RC_6H_5NH_2 + H_3O^+$	2.77
$RC_6H_4CHO + HCN \underset{}{\overset{EtOH}{\rightleftharpoons}} RC_6H_4CHOHCN$	−1.49
$RC_6H_4COOC_2H_5 + {}^-OH \underset{30^\circ}{\overset{EtOH}{\longrightarrow}} RC_6H_4COO^- + C_2H_5OH$	2.43
$RC_6H_4COOH + CH_3OH \underset{25^\circ}{\overset{H^+}{\longrightarrow}} RC_6H_4CO_2CH_3 + H_2O$	−0.23

9.107 线性自由能关系 Linear Free Energy Relationships

用下列数学式

$$-\Delta G_z^\circ = -\Delta G_O^\circ + 2.303RT\rho\sigma$$

将取代及未取代化合物的标准自由能（ΔG_z°及ΔG_O°）与常数ρ（平衡对取代基效应的敏感度）及常数σ（反映指定取代基的电子效应）联系起来。σ与ρ的意义与 Hammett 方程中相同。如果测定的是速率常数而不是平衡常数，就可用标准活化自由能$\Delta G_z^\ddagger$及$\Delta G_O^\ddagger$取代标准自由能。因为ΔG°与K的关系如下式

$$\Delta G^\circ = -RT/\ln K$$

同时$\Delta G^\ddagger$与速率常数k的关系遵照Eyring方程（见9.100）。所以线性自由能关系最常用

$$\log\left(\frac{K_z}{K_O}\right) = \rho\sigma \quad 及 \quad \log\left(\frac{k_z}{k_O}\right) = \rho\sigma$$

表示。

实例：Hammett及Taft方程。

9.108 Taft方程（Robert Taft, 1922—）Taft Equation

一个线性自由能关系式

$$\log\left(\frac{k_Z}{k_O}\right) = \sigma_I\rho_I$$

σ_I经设计成能较准确地包括取代基的诱导及（或）场效应。其数值可由下式获得：

$$\sigma_I = 0.262\ \log\left(\frac{K_z}{K_O}\right)$$

K_Z和K_O是取代醋酸和醋酸的相应解离常数。

9.109 催化 Catalysis

通过加入远远少于化学计算量，并能基本按理论量回收的一种物质（催化剂）以改变反应速率。催化剂几乎都是以降低活化能的方式来增大反应速率的。催化剂改变了反应历程。

9.110 反应机理 Mechanism of a Reaction

对一个反应给以完全的和细致的描述，包括中间体及过渡态的特征，如它们的组成、结构、几何形态和相对自由能等。机理必须与所有的实验数据相符。取得数据的两种有用手段是研究反应速率和研究立体化学。实验方面的证据容易推翻一种机理，但却很难证实一种机理。有机化学家描述机理的主要工具有：包括详细几何形状及用电子移动箭头代表成键、断键过程的反应式和能量曲线图等等。

中外人名对照表

Arrhenius, S.	阿伦尼乌斯
Boltzmann, L.	波耳兹曼
Brφnsted, J.N.	布兰斯台德
Condon, E.U.	康登
Eyring, H.	埃林
Franck, J.	弗兰克
Gibbs, J.W	吉布斯
Hammett, L.P.	汉默特
Hammond, G.S.	汉蒙德
Helmholtz, H.L.	亥姆霍兹
Hess, H.	盖斯
Lewis, G.N.	路易斯
Lowry, T.M.	劳瑞
Planck, M.	普朗克
Taft, R.	塔夫特

第十章　有机反应机理的各种形式

Types of Organic Reaction Mechanisms

本 章 目 录

10.35 Saytzeff（Zaitsev）消除反应

10.36 Hofmann取向

10.37 Bredt规则

10.38 反式消除

10.39 顺式消除

10.40 E1（单分子消除反应）

10.41 *E*2（双分子消除反应）

10.42 E_{1cb}（单分子共轭碱消除反应）

10.43 γ（或1,3）消除

10.44 *α*（或1,1）消除

10.45 协同的单分子消除反应

10.46 加成反应

10.47 碳碳重键的亲核加成

10.48 共轭亲核加成

10.49 碳碳重键的亲电加成

10.50 Markovnikov法则

10.51 π配合物

10.52 σ配合物

10.53 顺式（*cis*）加成

10.54 反式（*trans*）加成

10.55 Ad_E2（双分子亲电加成反应）

10.56 环（合）加成

10.57 协同加成

10.58 $S_E Ar$（芳香亲电取代反应）

10.59 邻、对位定位基

10.60 间位定位基

10.61 $S_N Ar$（芳香亲核取代反应）

10.62 苯炔（芳炔）机理

10.63 连锁反应

10.64 链增长步骤

10.65 链反应活性中心

10.66 链引发步

10.67 引发剂

10.68 链终止步

10.69 抑制剂

10.70 S_H2（双分子均裂取代反应）

10.71 S_{RN}1（单分子游离基亲核取代反应）

10.72 游离基加成

10.73 反Markovnikov 加成

10.74 羰基的加成

10.75 不对称诱导效应的Cram规则

10.76 酯（的）水解

10.77 皂化

10.78 A_{AC}2[酸催化(A)，双分子（2），酰—氧键(AC)断裂的酯水解反应]

10.79 B_{AC}2[碱催化（B），双分子（2）通过酰-氧键（AC）断裂的水解反应]

10.80 A_{AL}1[酸催化（A）单分子（1）烷-氧（AL）键断裂的酯水解反应]

10.81 B_{AL}2[碱促进的（B）双分子（2）烷-氧键(AL)断裂的酯水解反应]

10.82 酯化反应

10.83 氧化数
10.84 氧化态
10.85 氧化反应
10.86 还原反应
10.87 氧化一还原反应
10.88 分子内的（反应）
10.89 分子间的（反应）
10.90 异构化
10.91 重排反应
10.92 简并重排
10.93 周环反应
10.94 轨道对称守恒原理
10.95 允许反应
10.96 禁阻反应
10.97 电环化反应
10.98 顺旋
10.99 对旋
10.100 轨道相关图
10.101 状态相关图
10.102 同面（s）
10.103 异面（a）
10.104 σ迁移反应
10.105 $[1,n]$-σ迁移反应
10.106 $[m,n]$-σ迁移
10.107 $[m_x+n_y]$—环（合）加成
10.108 1,3—偶极
10.109 1,3—偶极加成
10.110 开环反应
10.111 逆环加成反应
10.112 螯变反应
10.113 基团转移反应
10.114 Woodward-Hoffmann规则
10.115 前线轨道方法
10.116 Hückel-Möbius (H-M)方法

现代有机化学的最大进展之一，就是发现了虽然几百万个有机化合物是用上千个不同的反应制备出来的，但可以认为这些反应的微观细节〔也就是它们的机理（见9.11）〕只是很少几个基本过程的微小变化。对很多有机化学家来讲，认识和使用这些类型是该领域中最重要的事。本章中，我们要扼要地描述这些基本机理；但我们只得放弃讨论研究反应机理所用的方法。

10.01 电子移动符号 Electron-Pushing

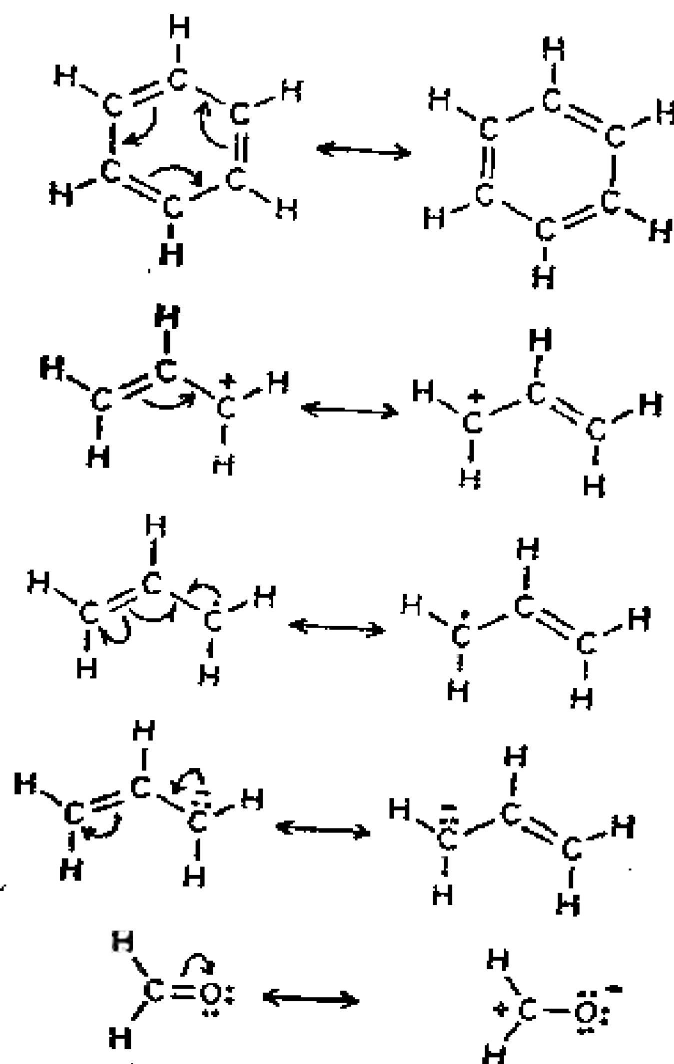
用于描绘电子运动方向的形式。以一个弯曲的鱼钩型（⌒）箭头表示单电子运动的方向。电子对运动的方向，则用一个普

通的弯箭头（↷）来表示。但要注意，不应过分强调从文字含意上去理解这种形式。测不准原理告诉人们不可能知道电子的确切位置，但这种描绘电子运动方向的符号能使我们合理地（也即近似地）了解电子的运动情况。

这种符号被广泛地用于本章及后续几章之中。其目的是使人们理解与化学反应有关的电子运动情况。这种符号也适用于表示共振结构式间的关系。

在描绘电子运动时，重要的是要记住：围绕氢原子核的电子数不能超过 2 个，围绕硼、碳、氮、氧和氟原子核的电子数则不能超过 8 个。

实例：各种类型不饱和化合物的共振结构式表示在下图中。



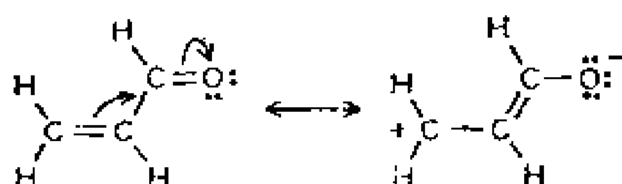


图10.01 各种类型的共振结构

10.02 均裂 Homolytic Cleavage

单键（一对电子）的断裂，两碎片各保留一个电子。

实例：

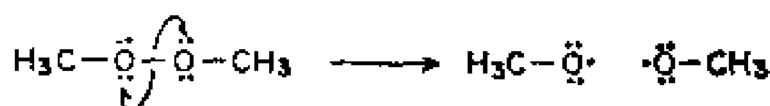




图10.02 均裂

10.03 异裂 Heterolytic Cleavage

单键（一对电子）的断裂，一个碎片独占成键的一对电子。

实例：

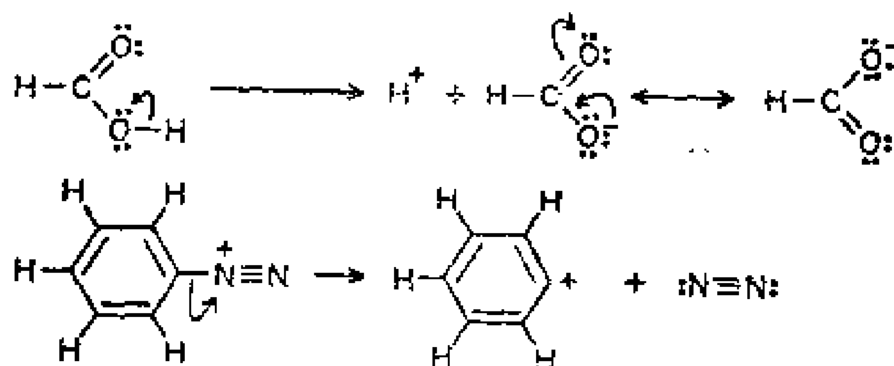


图10.03 异裂

10.04 基元反应 Elementary Reaction

只有一个过渡态而无中间体的反应。对这种反应，它的化学计算系数、分子性及（反应）动力学级数均完全相同。基元反应又称基元过程或步。

10.05 协同反应 Concerted Reaction

所有的键的形成和键的断裂同时发生的反应（同步发生）。

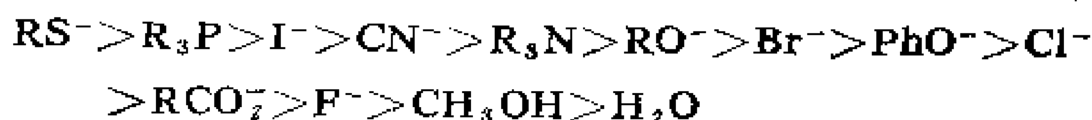
10.06　亲核试剂（字义：喜爱核的物质）Nucleophile

电子对的授体，也即一种Lewis碱。

实例：$R{:}\ddot{\underset{..}{O}}{:}^-$，$H—\ddot{\underset{..}{O}}—R$，$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$，$R_3N:$，重键中的π电子对。

10.07　亲核性　Nucleophilicity

亲核试剂的相对（动力学的）反应性。总的来说，周期表中元素的亲核性随每族元素由上往下（即原子序数的增加）而增大。各亲核试剂分子内起进攻作用的原子相同时，其亲核性随着碱性的增强而增大；且随着溶剂化作用的增强而减弱。虽然亲核性的任何相对顺序取决于反应条件和底物，但典型的顺序是：



$$RS^- > R_3P > I^- > CN^- > R_3N > RO^- > Br^- > PhO^- > Cl^- > RCO_2^- > F^- > CH_3OH > H_2O$$

10.08　离去基团　Leaving Group

取代反应或置换反应中离去的原子团。这种原子团可以是带电荷的或不带电荷的。

10.09　离核基团　Nucleofuge

亲核取代反应或亲核置换反应中的离去基团。离去基团带走了原来与分子剩余部分键合的电子对。

10.10　亲电试剂（字义：喜爱电子的试剂）Electrophile

系一电子对的受体，也即Lewis酸。

实例：H^+，R_3B，$AlCl_3$，Ag^+，$:\ddot{\underset{..}{Br}}^+$

10.11　亲电性　Electrophilicity

亲电试剂的相对（动力学的）反应性。一系列亲电试剂的亲电性一般都随着路易士酸的酸性增强而增强，随着溶剂化作用（或与其它分子配位）的减弱而增强。

10.12　离电基团　Electrofuge

亲电取代反应中的离去基团。此基团不带走它原来与分子剩余部分键合着的电子对。

10.13 试剂 Reagent

在反应中，起进攻作用的分子、离子或自由基。

10.14 底物 Substrate

被试剂进攻的化合物。

实例：

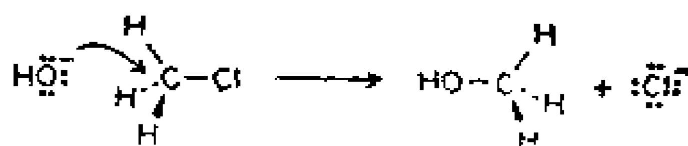


图10.14 试剂（OH⁻）进攻底物

10.15 取代反应 Substitution

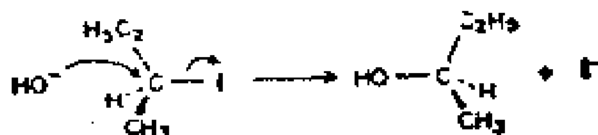
一种类型的进攻基团（亲核性、亲电性、或自由基）取代了另一个同类型基团的反应。

.0.16 S_N2（双分子亲核取代反应）

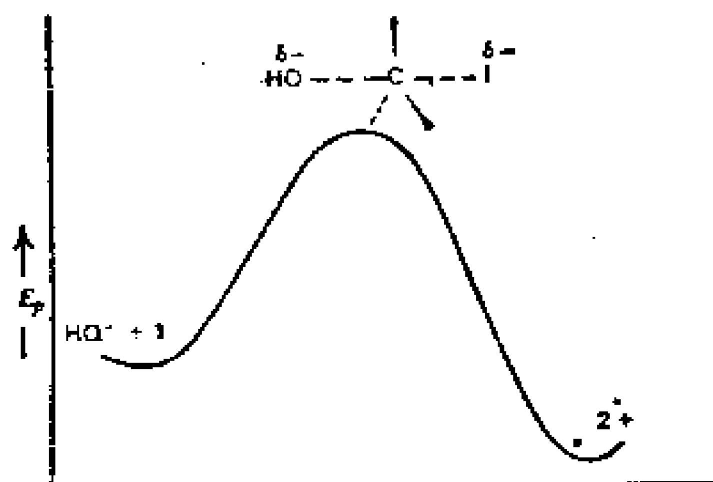
Substitution Nucleophilic Bimolecular

一亲核基团被另一亲核基团置换的协同反应。发生取代的部位通常为 sp^3 杂化原子。其机理是进攻的亲核试剂立体专一地从离核基团背面接近底物，使反应部位的构型翻转。在动力学上，该反应对亲核试剂和底物各为一级反应，总反应为二级。S_N2 反应对空间效应有高度敏感性，所以底物的反应活泼性顺序为甲基＞伯碳基＞仲碳基≫叔碳基。

实例： 下图a表示了一个典型的例子。



(a)

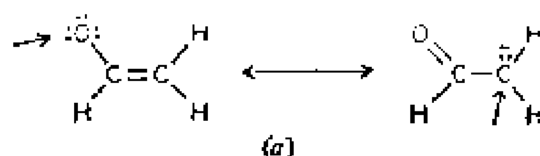


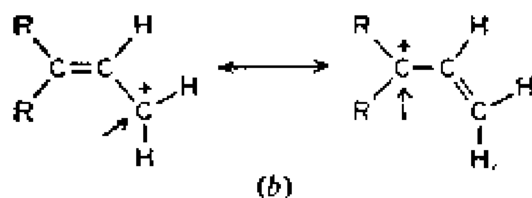
(b)反应进程
(a) 一个S_N2反应 (b) 该反应的势能曲线
图10.16

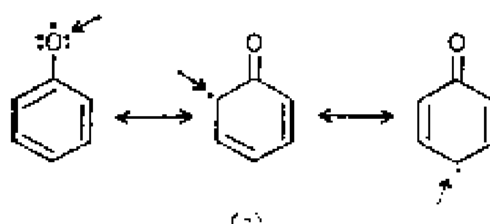
10.17 两可试剂 Ambident

一种具有两个或更多个可能起进攻的部位的试剂，或者是一种带有两个或更多个可以被进攻的部位的底物。

实例：下图箭头表示反应的部位。







(a) 亲核型两可试剂 (b) 亲电型两可试剂 (c) 自由基型两可试剂
图10.17 两可试剂的各种类型。

10.18 S_N2'（伴有重排的双分子亲核取代反应）

Substitution Nucleophilic Bimolecular with

Rearrangement

一类协同的亲核取代反应。反应时，试剂不进攻离核基团原来所接的原子，而进攻底物中的另一原子（通常与原连接点相隔一重键）。在动力学上，这种反应机理与 S_N2 反应无法区别，但其进攻和离去的立体化学方式为顺式。

实例：

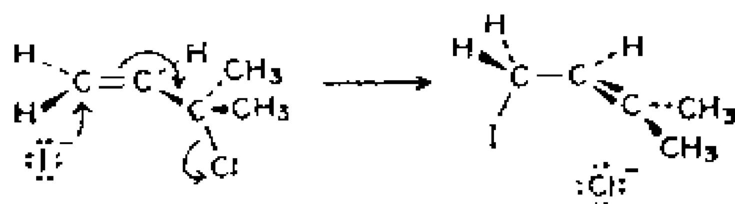


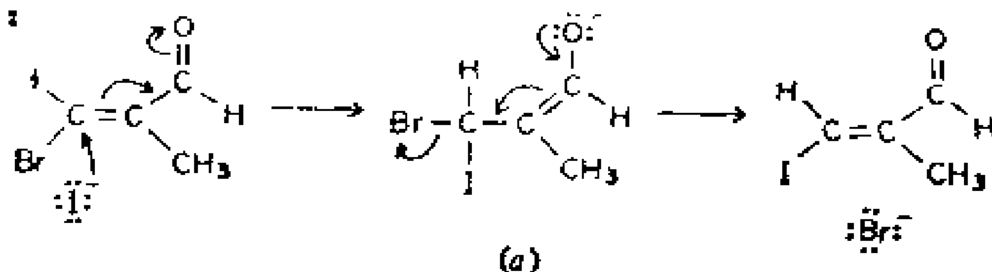
图10.18 一个S_N2'反应

10.19 分步的双分子亲核取代反应

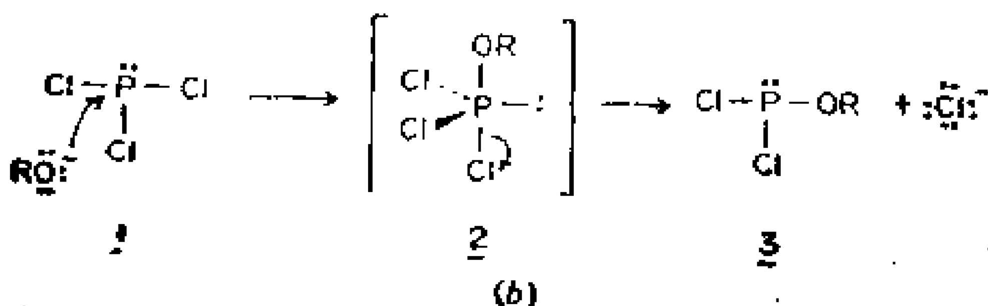
Stepwise Bimolecular Nucleophilic Substitution

一种多步的亲核取代反应。在反应中，键的形成在键的断裂之前。这种反应机理发生在不饱和碳原子上（见10.74，C=O的亲核取代），或发生在饱和的第三周期元素（Si,P,S）上。在饱和碳上能否发生尚未见到。如果中间体极为活泼，则它的反应机理与 S_N2 在动力学上无法区别。反应的立体化学方式取决于离核基团离开中间体的具体细节。

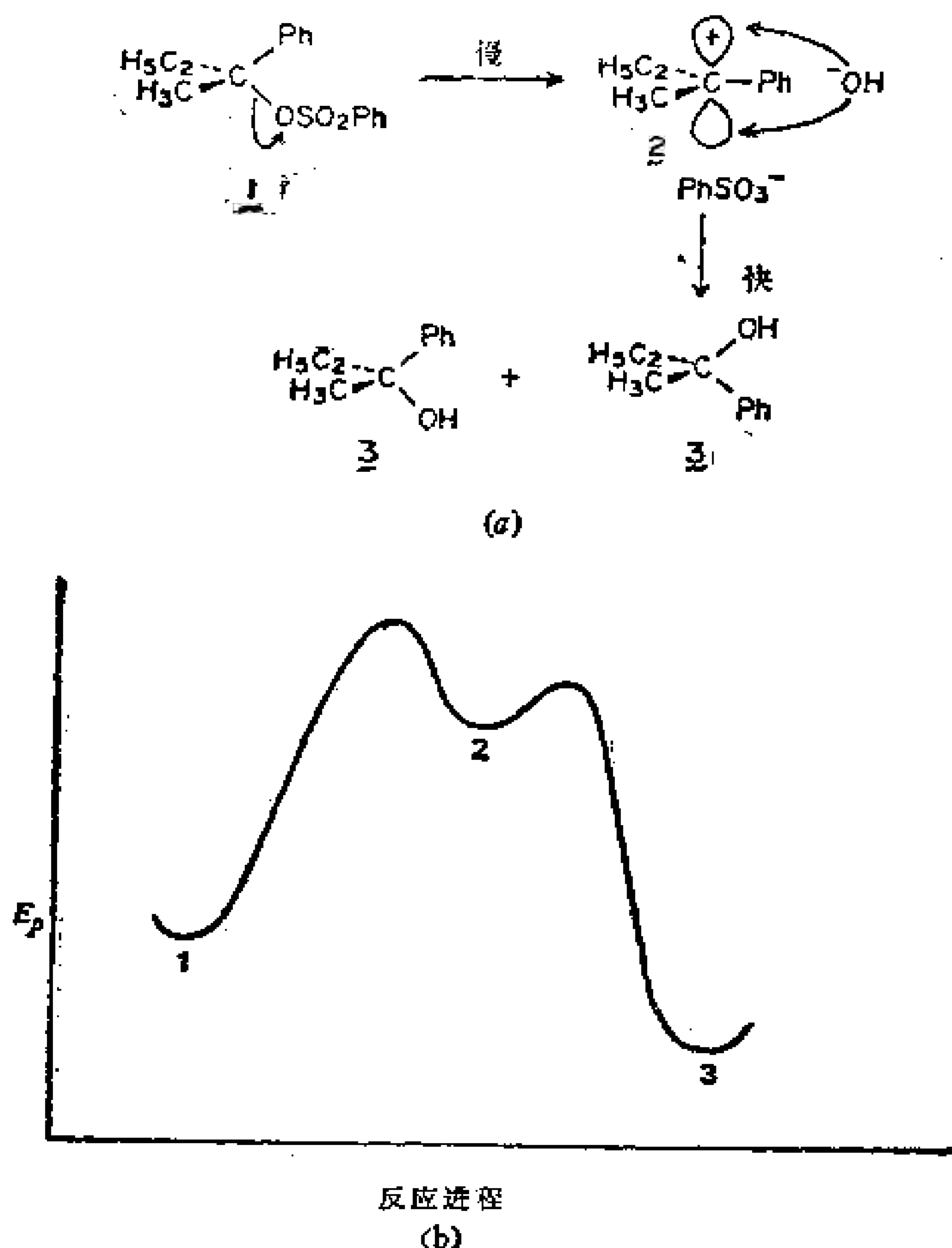
实例：



(a)



(b)

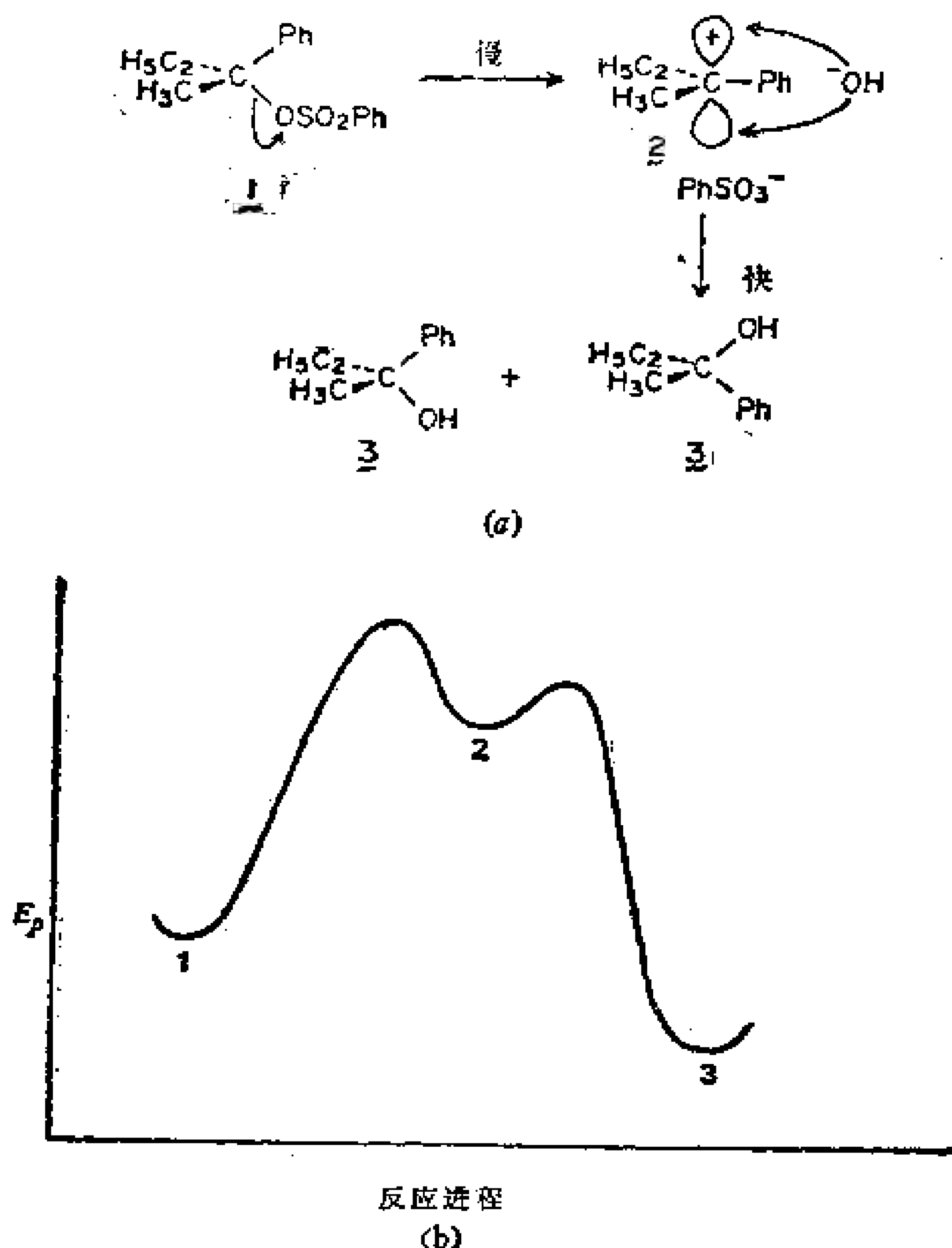


(a) 一个S_N1反应 (b) 该反应的势能曲线

图10.20

10.21 S_N1'（伴有重排的单分子亲核取代反应）Substitution Nucleophilic Unimolecular with Rearrangement

该反应在动力学和立体化学上与S_N1机理相似。不同之处在于进攻的亲核试剂并不连接在离核基团原来结合的原子上，而接在另一个原子上。在此机理中经常涉及碳正离子或烯丙基



(a) 一个S_N1反应 (b) 该反应的势能曲线

图10.20

10.21 S_N1'（伴有重排的单分子亲核取代反应）Substitution Nucleophilic Unimolecular with Rearrangement

该反应在动力学和立体化学上与S_N1机理相似。不同之处在于进攻的亲核试剂并不连接在离核基团原来结合的原子上，而接在另一个原子上。在此机理中经常涉及碳正离子或烯丙基

离子的重排反应。

实例：

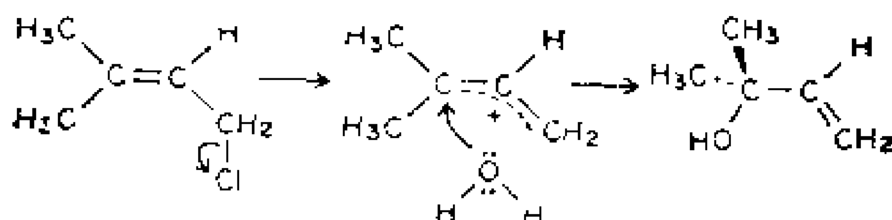
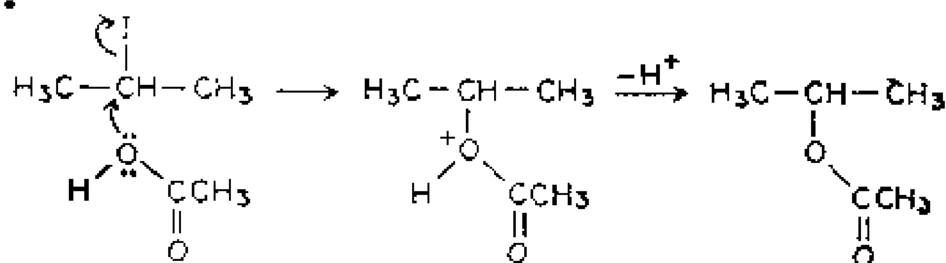


图10.21 一个S_N1'反应

10.22 溶剂（分）解反应（加溶剂进行分解）Solvolysis

以溶剂作为进攻试剂的一种亲核取代反应。虽然这是一个双分子反应（也即S_N2反应），但对溶剂来讲，其动力学级数与零级反应没有差别。（见9.90）。

实例：



进攻的亲核试剂就是底物一部分的分子内（单分子的）亲核取代反应。该反应类似S_N1过程，其区别是当亲核部分迁移时，反应部位构型保留。这种机理常常包括有离子对。协同的S_Ni反应一般称为σ迁移反应（见10.104）。

实例：

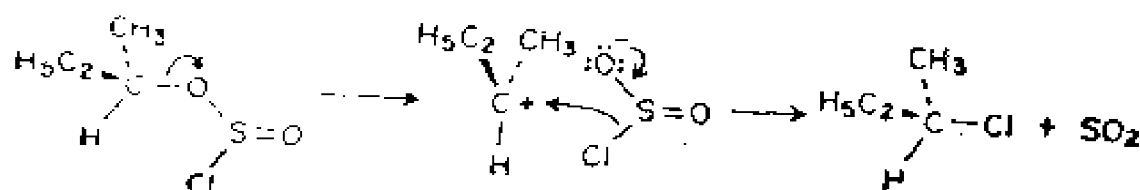


图10.24 一个$S_N i$反应

10.25 S_Ni'（伴有重排的分子内亲核取代反应）Substitution Nucleophilic Internal with Rearrangement

与S_Ni机理类似。不同之处在于分子内的亲核部分不连接在原来的结合点上，而是在另一个原子上（通常间隔两个原子）。立体化学途径为顺式分离和进攻的关系。

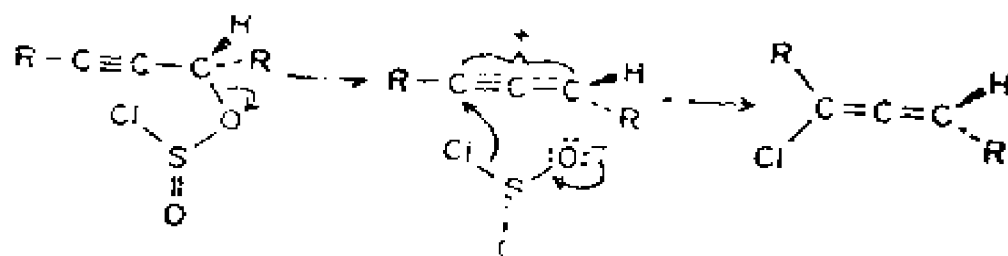


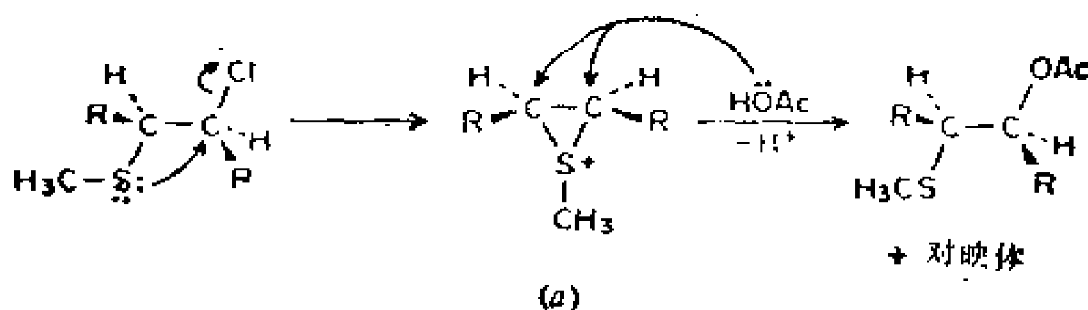
图10.25 一个$S_N i$反应

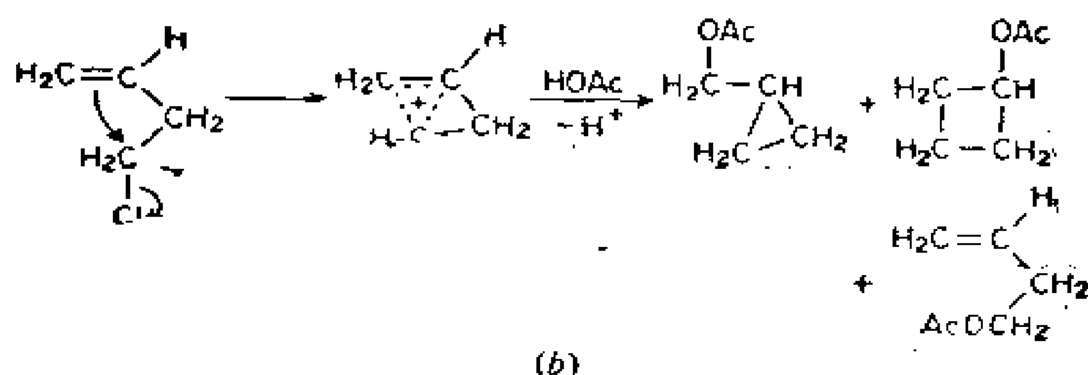
10.26 邻基参与Neighboring Group Participation

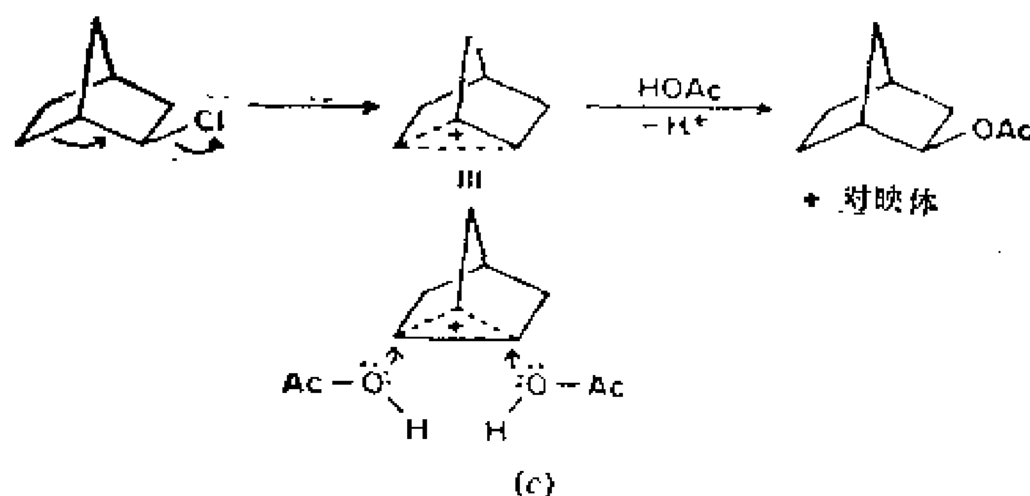
分子中的一个官能团（带有n，π或σ电子）对同分子内参与反应的另一个官能团的干预。这个名词在有碳阳离子的反应中经常碰到，因为邻基与带有正电荷的碳原子共享一对电子。这种分子内的相互作用可以发生在决定速度的一步之前、之间或之后，而且能在非重排产物中保留手性。如果邻基参与的结果形成重排产物，则可涉及碳鎓离子和连接邻基的原子之间的

电荷转换。

实例：







(a) 孤对电子 (n电子) (b) π电子参与 (c) σ电子参与

图10.26 邻基参与

10.27 邻位促进（源于希腊文 Anchi + merous，意即邻位部分） Anchimeric Assistance

在决定反应速度一步中的邻基参与作用。在有碳阳离子中间体的反应中经常碰到这个术语。此时，邻基参与发生在生成

10.29 S_E2（双分子亲电取代反应）

Substitution Electrophilic Bimolecular

一个亲电基团被另一个亲电基团置换的协同反应。这种反应机理很不常见。它涉及进攻的亲电试剂立体专属地从离电基团同一面接近，因此构型保持不变。该反应对底物和进攻试剂来讲都是一级反应，所以总的是二级反应。S_E2是S_N2的亲电性类似机理。

实例：

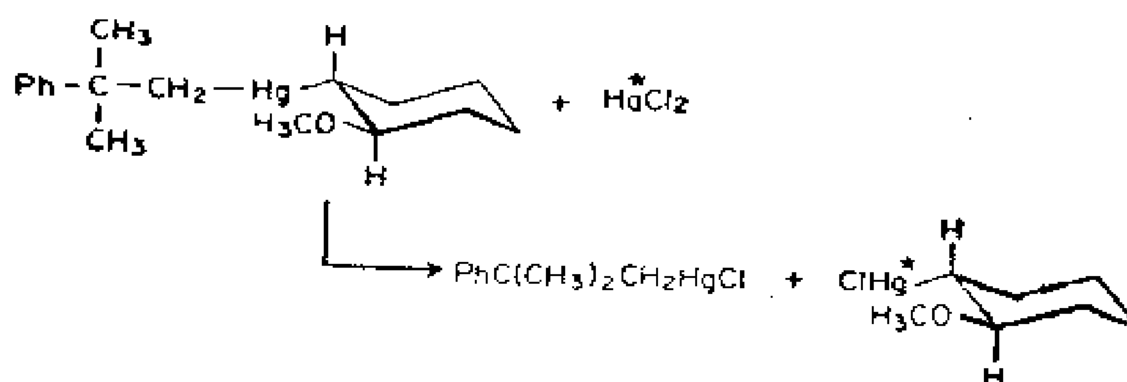


图10.29 一个S_E 2反应（构型保留）

10.30 S_E2'（伴有重排的双分子亲电取代反应）

Substitution Electrophilic Bimolecular with Rearrangement

动力学上与S_E2过程相同，只是有重排产物形成。

实例：

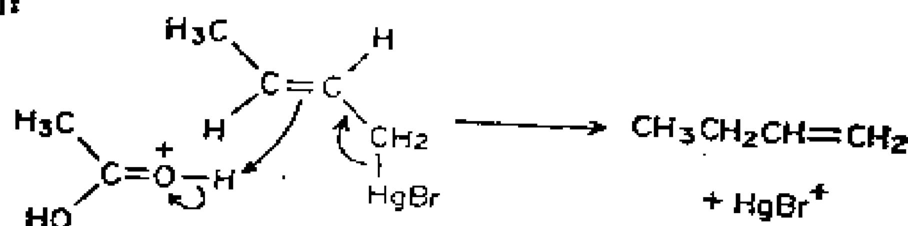


图10.30 一个S_E 2′反应（重排反应）

10.31 S_Ei（分子内亲电取代反应）

Substitution Electrophilic Internal

一种四中心的亲电取代的协同反应。该反应除了在过渡态中与进攻的亲电试剂相结合的亲核部分转为与离电基团配位结

10.29 S_E2（双分子亲电取代反应）

Substitution Electrophilic Bimolecular

一个亲电基团被另一个亲电基团置换的协同反应。这种反应机理很不常见。它涉及进攻的亲电试剂立体专属地从离电基团同一面接近，因此构型保持不变。该反应对底物和进攻试剂来讲都是一级反应，所以总的是二级反应。S_E2是S_N2的亲电性类似机理。

实例：

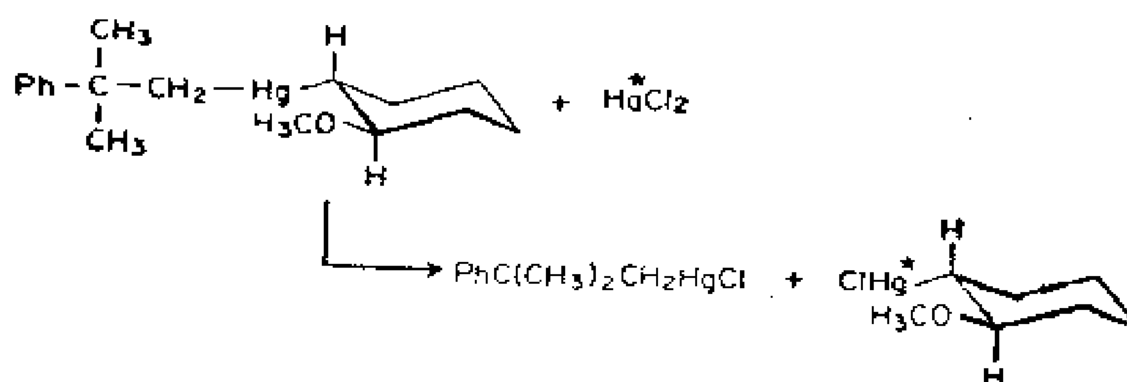


图10.29 一个S_E 2反应（构型保留）

10.30 S_E2'（伴有重排的双分子亲电取代反应）

Substitution Electrophilic Bimolecular with Rearrangement

动力学上与S_E2过程相同，只是有重排产物形成。

实例：

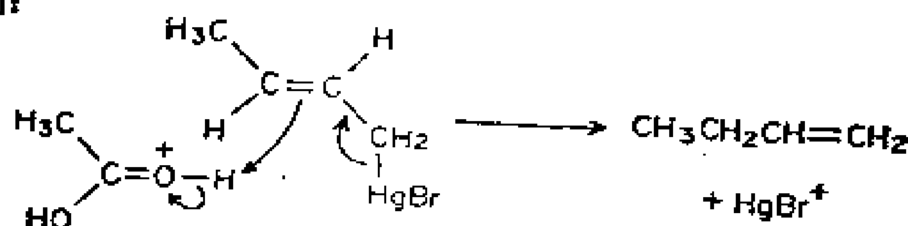


图10.30 一个S_E 2′反应（重排反应）

10.31 S_Ei（分子内亲电取代反应）

Substitution Electrophilic Internal

一种四中心的亲电取代的协同反应。该反应除了在过渡态中与进攻的亲电试剂相结合的亲核部分转为与离电基团配位结

合形成环状过渡态之外，在动力学和立体化学上与 S_E2 机理没有区别。

实例：

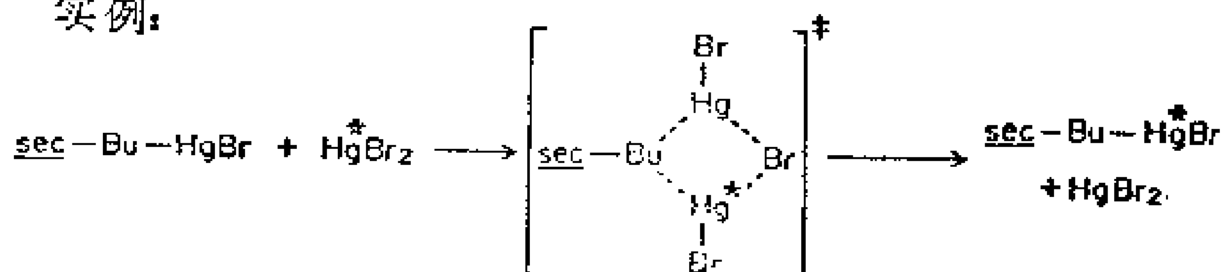




图10.31 一个$S_E i$应反（内部的；不重排）

10.32 $S_E i'$（伴有重排的分子内亲电取代反应）Substitution Electrophilic Internal with Rearrangement

一种亲电取代的协同反应。在动力学上，它与 $S_E i$ 一样，但包括一个多中心的过渡态，并有重排产物形成。

实例：

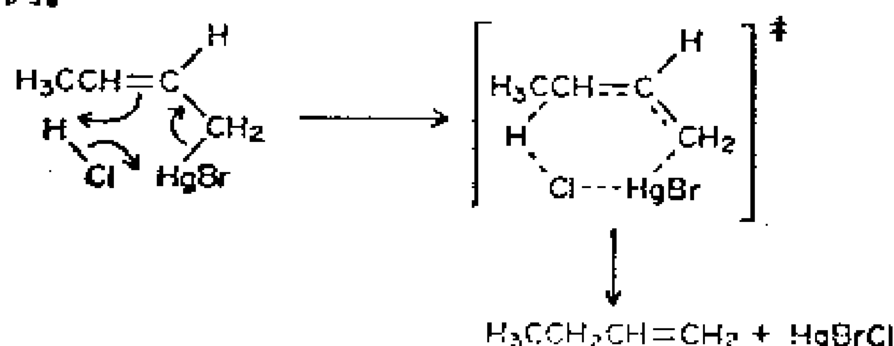


图10.32 一个$S_E i'$反应（重排）

10.33 消除反应 Elimination

从底物分子中失去两个基团或两个原子，因而增加了底物的不饱和度的反应。

10.34 β（或1,2）消除反应 β(or 1,2)Elimination

两个离去基团（通常一个是离电基团，一个是离核基团）连在相邻两个原子上的消除反应。它们的离去使原来连结这两个离去基团（或原子）的底物原子间形成一个新的π键。

实例：

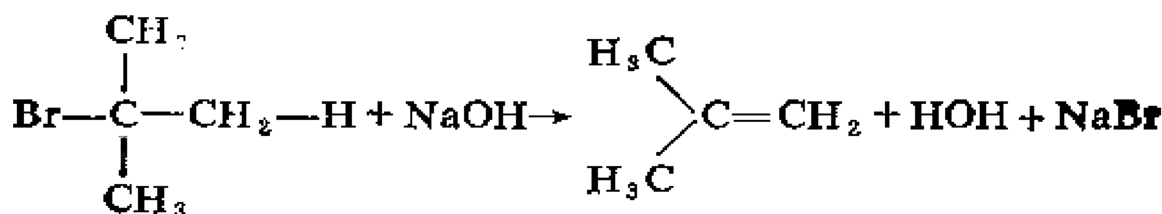


图10.34 一个脱卤化氢的β消除反应

10.35 Saytzeff(Zaitsev)消除反应（A.M.Saytzeff，1841—1910）Saytzeff Elimination

生成取代程度最高的烯烃为产物的消除反应。

实例：下图表示一个脱卤代氢的消除反应。其特征为Saytzeff取向占优势。

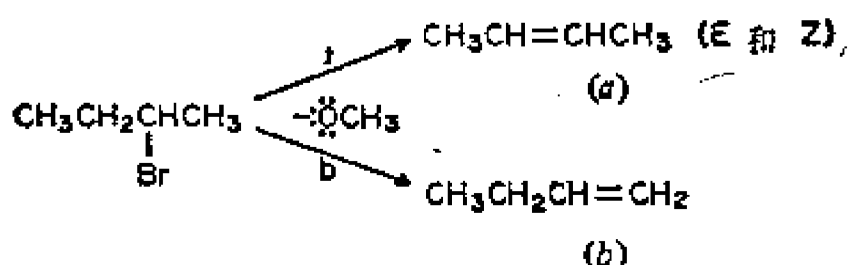
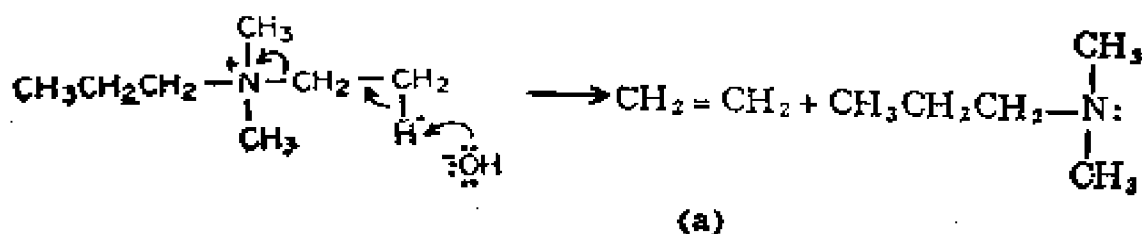


图10.35 一个β消除反应：（a）得到Saytzeff产物；（b）得到Hofmann产物。

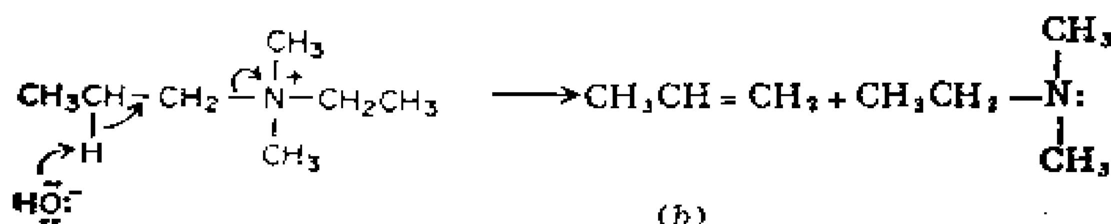
10.36 Hofmann取向(A.W.Hofmann,1818—1892) Hofmann Orientation

生成取代程度最低的烯烃为产物的消除反应。

实例：季铵碱热解的β-消除反应，如下图（a）和（b）。其特征是导致几乎全部Hofmann取向的产物。



(a)



(a) 形成取代程度最低的烯烃 (Hofmann) 取向;

(b) 取代程度最高的烯烃 (Satyzeff取代) 并未形成。

图10.36 一个Hofmann消除反应。

10.37 Bredt规则 (J.Bredt 1855—1937) Bredt's Rule

当二环体系中发生β消除时，桥头碳原子一般不参与反应。只有当反应物环中至少含有 8 个原子（也即 $n+m>4$，见下图）时，桥头碳原子才能通过反式消除的方式形成双键。

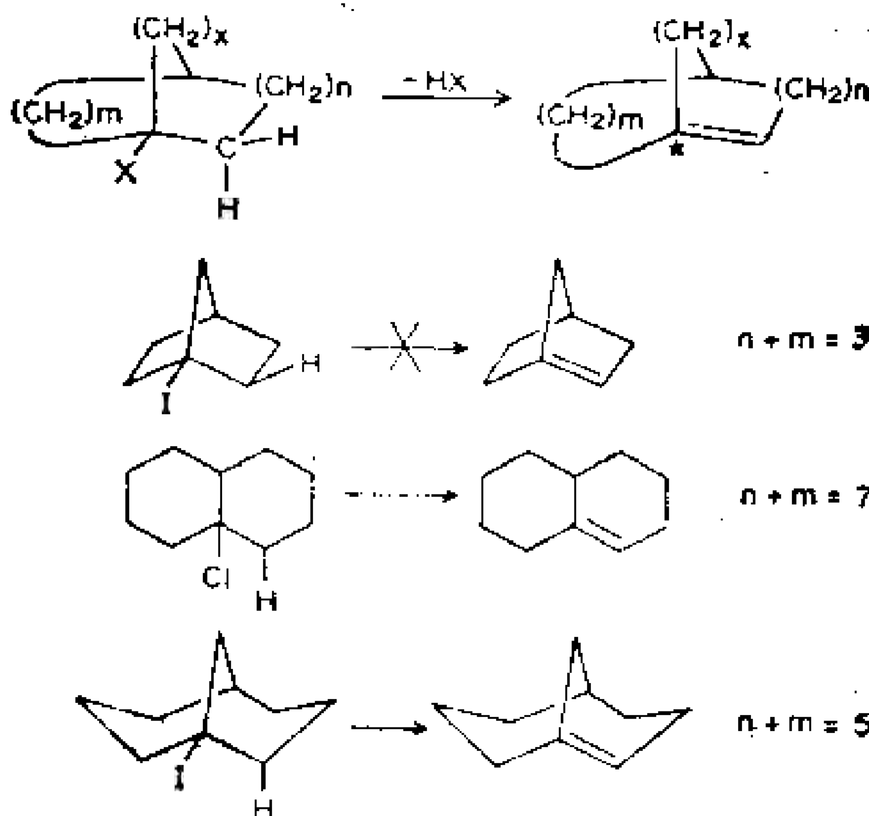


图10.37 Bredt规则的应用

实例：上图当$n+m>4$时，桥头碳原子就能参与消除反应。但桥头原子间碳原子总数仅有四个或少于四个（$n+m\leqslant4$）的分子，则桥头双键张力太大，反应性强，因此不能分离得到。

10.38 反式消除 trans(or anti)Elimination

按β消除反应的立体化学所指出的，两个离去基团从将要形成的双键的相反两面脱去。因此除了立体化学反应结果外，不需要指出别的机理信息。应注意的是，反式消除可以得到顺式或反式（Z或E）产物。这取决于起始物质的构象（或立体异构）。实例：

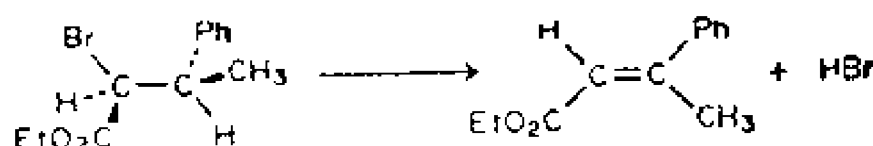
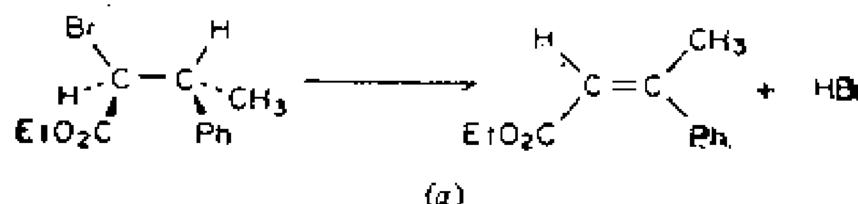


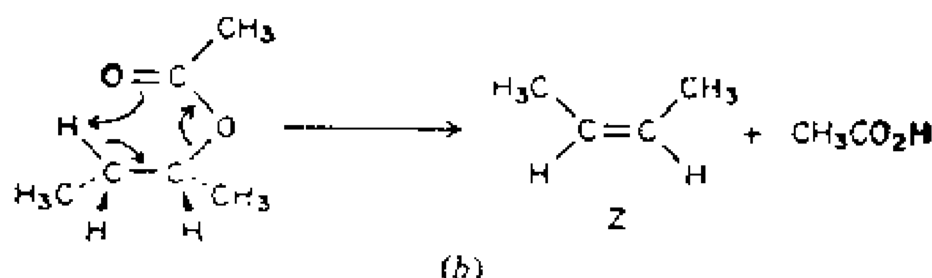
图10.38 一个反式消除反应

10.39 顺式消除 *cis*(or *syn*)Elimination

按β消除反应的立体化学所指出的，两个离去基团从将要形成的双键的同一面脱去。应注意的是，顺式消除可能得到顺式或反式（Z 或 E）产物。这取决于起始物质的构象（或立体异构）。

实例：下图b式表示乙酸酯热分解生成顺式异构体。但在这种情况下，也能形成反式异构体。





(*a*) 脱除卤化氢反应；(*b*) 乙酸酯的热分解。

图10.39 顺式消除反应

10.40 E1（单分子消除反应）Elimination Unimolecular

一种多步的β消除反应机理。在该机理中，第一步（限速步

骤）先失去离核基团，第二步再失去离电基团。中间体是碳阳

10.42 E_1cb（单分子共轭碱消除反应）

Elimination Unimolecular Conjugate Base

一种多步的消除反应机理。其中，离电基团（通常是H^+）先于离核基团离去。该机理包括一个形成负碳离子中间体的可逆反应。中间体的形成要求在负碳离子的碳上连接一个吸电子基团。通常，该反应对底物和碱（亲核试剂）均为一级反应，因此总的为二级反应（与标题中分子数不一致）。反应中，Hofmann取向通常占优势。消除的立体化学可能是顺式、反式或兼而有之。

实例

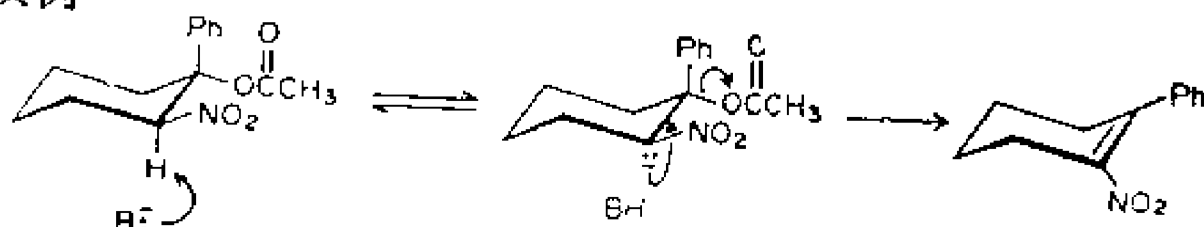


图10.42 —E_1cb反应

10.43 γ(或1,3)消除 γ (or 1,3) Elimination

两个离去基团原来所连接的两个原子被另一个原子隔开的消除反应。两个基团失去后，在原来连接离去基团的两个原子间形成一个新的σ键，因而构成一个三元环。这种消除一般要求E_1cb的反应机理。

实例：

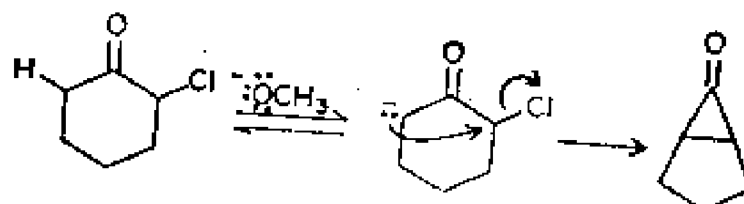
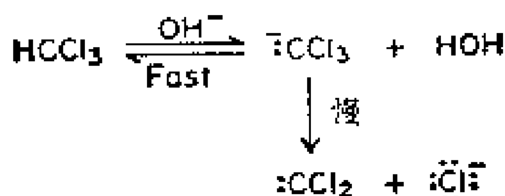


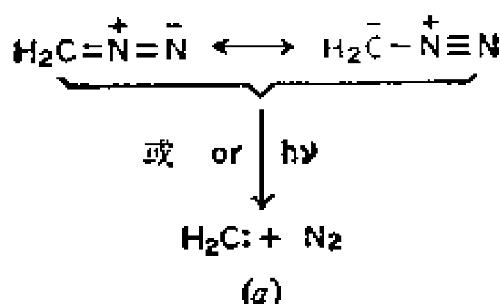
图10.43 —γ消除反应

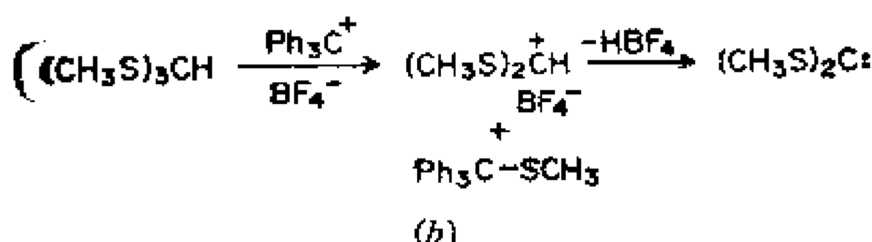
10.44 α(或1,1)消除 α (or,1,1) Elimination

从同一个原子上失去两个原子或两个基团，形成一个中性的亚价物种（例如：卡宾、乃春）。该反应一般按E_{1cb}机理进行，但当N_2是离去基团时除外。

实例：如下图 *a*、*b*。*b* 中的离核基团先于离电基团离去是很少见的情况。







(*a*) 通过负碳离子；(*b*) 通过正碳离子。

图10.44 α消除生成卡宾

10.45 协同的单分子消除反应

Concerted Unimolecular Elimination

按照一种顺式立体化学进程的一步消除反应。这类反应将在周环裂环反应（见10.110）中，作较充分的讨论。

实例：下图和乙酸酯的热解（图10.39*b*）。

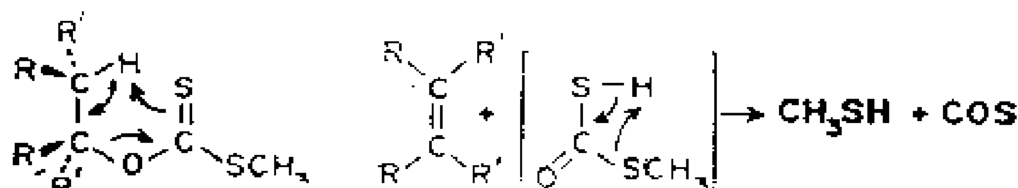


图10.45 黄原酸酯的热解

10.46 加成反应 Addition

增加底物分子上所连接的基团数目，因而减少底物的不饱和程度的反应。加成反应是消除反应的逆反应。最常见的加成反

应是在一个π键的两端(1，2 加成)或在一个π体系的两端(例如1.4或1.6加成)加上两个基团或两个原子。其中一个是亲电基团，另一个是亲核基团。不过也有加成到某些具高度活性的σ键上的例子(例如对环丙烷加成)。

实例：

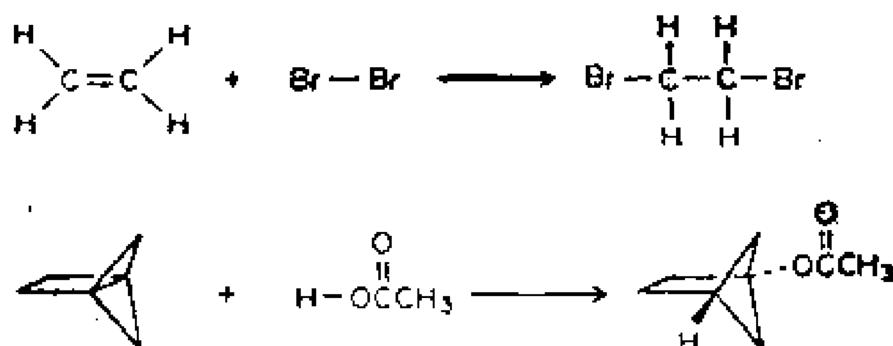


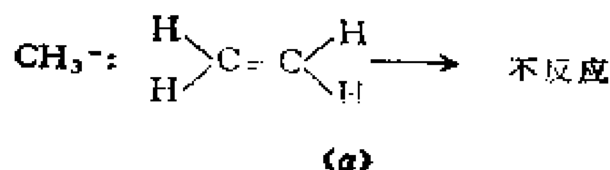
图10.46　1,2加成反应

10.47　碳碳重键的亲核加成

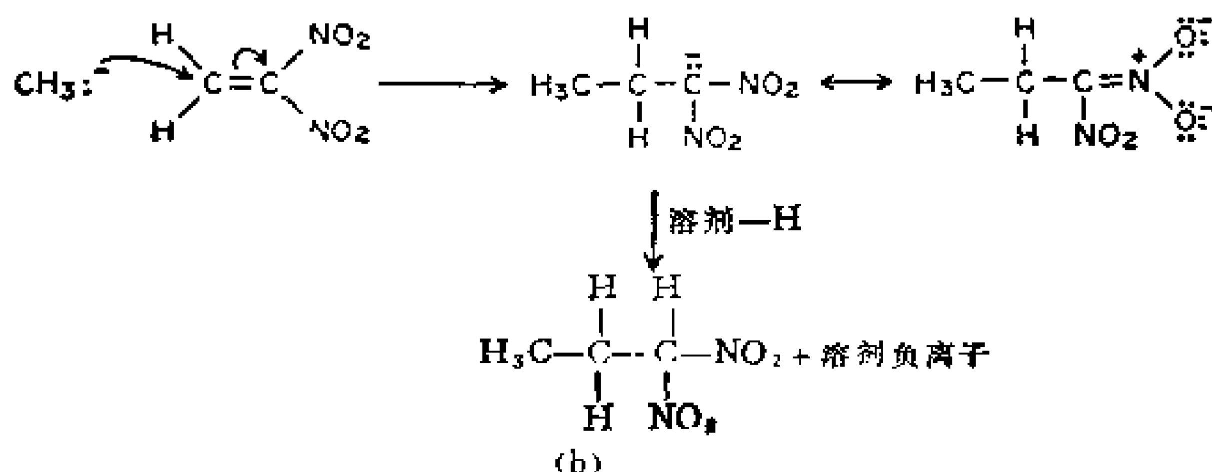
Nucleophilic Addition to Carbon-Carbon Multiple Bonds

亲核试剂的连接先于亲电试剂的一种加成反应。这种反应(通常发生在碱性条件下)涉及负碳离子中间体。因此，只有当亲核试剂特别活泼(例如它本身就是一个负碳离子)或者开始形成的负碳离子被吸电子基团稳定时，这种反应才有意义。对亲核加成来讲，如果取代情况类似，则碳碳叁键比双键稍活泼一些。

实例：



(a)



(a) 烯烃不反应；(b) 通过稳定化的负离子。

图10.47 双键的亲核加成

10.48 共轭亲核加成（或称Michael加成）；A Michael (1853—1942) Conjugate Nucleophilic (or Michael) Addition

与一个吸电子基团(如羰基)共轭的碳碳π键的亲核加成。该反应首先进行1,4-加成，加成到共轭体系的两端，接着一个亲电试剂（通常为H^+）迁移到2位（烯醇式的酮基化）。该反应的净效果是烯烃π键的1,2-加成。

实例：

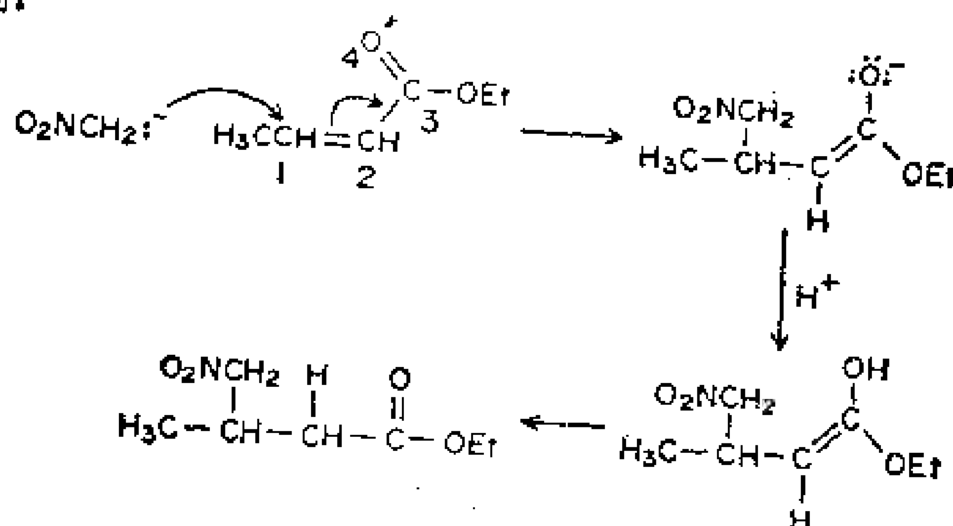


图10.48 Michael加成

10.49 碳碳重键的亲电加成

Electrophilic Addition to Carbon-Carbon Multiple

Bonds

亲电试剂先于亲核试剂连接上重键的加成反应，因此这类反应具碳阳离子中间体。这种反应（通常发生在酸性或中性条条下）可以有环状和开链阳离子中间体。在亲电加成中，烯烃一般要比炔烃活泼些。

实例：下图，也可见10.50。

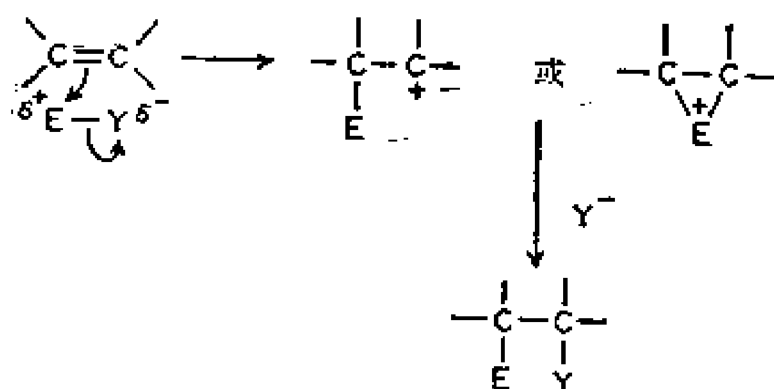
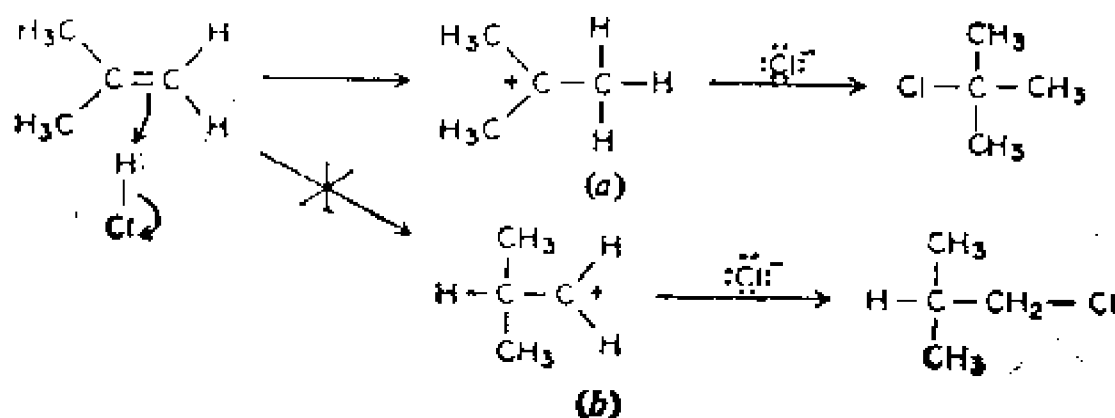


图10.49 分步的亲电加成

10.50 Markovnikov法则：（V.W Markovnikov,1838—1904） Markovnikov's Rule

如前述，当 HX（X = 卤素）与不对称的取代烯烃进行亲电加成时，氢原子总是加到取代较少的碳原子上。更通俗一些，该法则可表述为：在 $\overset{\delta+}{A}-\overset{\delta-}{B}$ 加成到碳碳重键上时，正电性较高的A加到取代较少的碳上。现在认为，这种择向是由于形成较稳定的碳正离子中间体所致（又见10.73）。

实例：



(*a*) 经由叔碳正离子的Markovnikov产物
(*b*) 经由不太稳定的伯碳正离子的反Markovnikov产物(次要产物)。
图10.50 Markovnikov加成

10.51 π配合物 π Complex

最常见的是π 电子和亲电试剂互相作用形成的产物。亲电试剂并不在某一特定的原子上定域。亲电试剂的空轨道与电子授体的填充π型轨道交盖。 π 配合物可以认为是一种电荷转移配合物。π 配合物的确定常常是困难的，但可以相信 π 配合物的形成是迅速的也是可逆的。

实例：

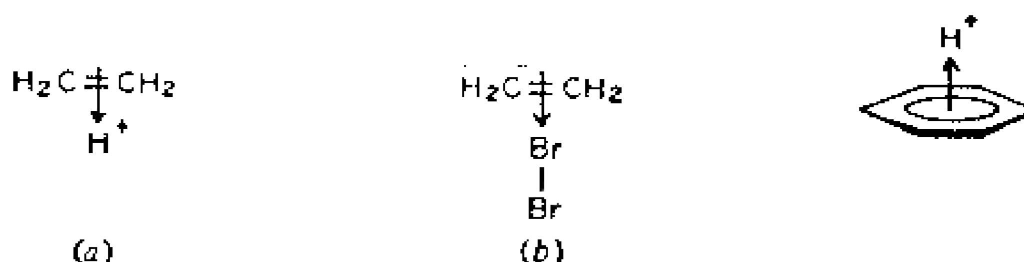
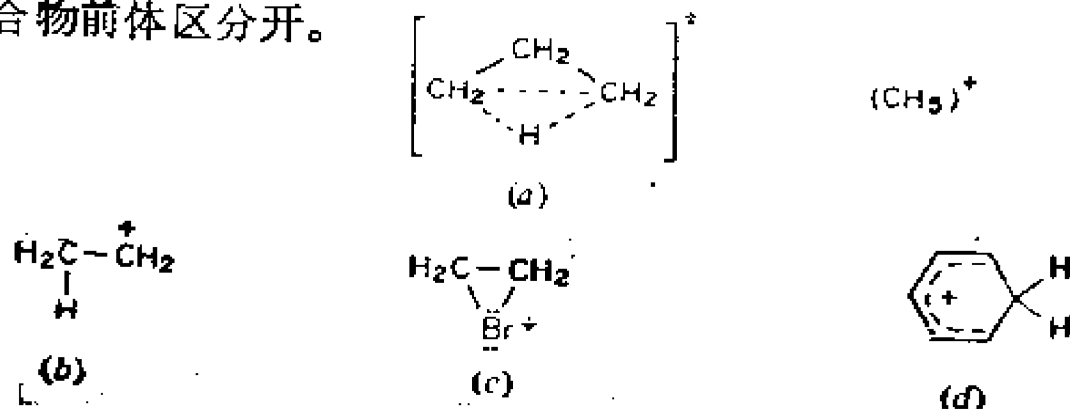


图10.51 π配合物

10.52 σ配合物 σ Complex

由亲电试剂与一σ键相互作用形成的产物。亲电试剂的空轨道与电子授体的填充σ轨道发生交盖。

实例：下图*a*表示棱边质子化的环丙烷和质子化的甲烷。下图*b*,*c*,和*d*所示的配合物分别是图10.51 *a*,*b*,*c*所示的π 配合物电子重排产物，所以也称之为σ配合物，以便将它们与前面的π配合物前体区分开。



(a) 棱边质子化的环丙烷和质子化的甲烷　(b) 乙基正离子
(c) 一个溴鎓离子；(d) 环已二烯正离子
图10.52 σ配合物：

10.53 顺式（*cis*）加成 *cis* Addition

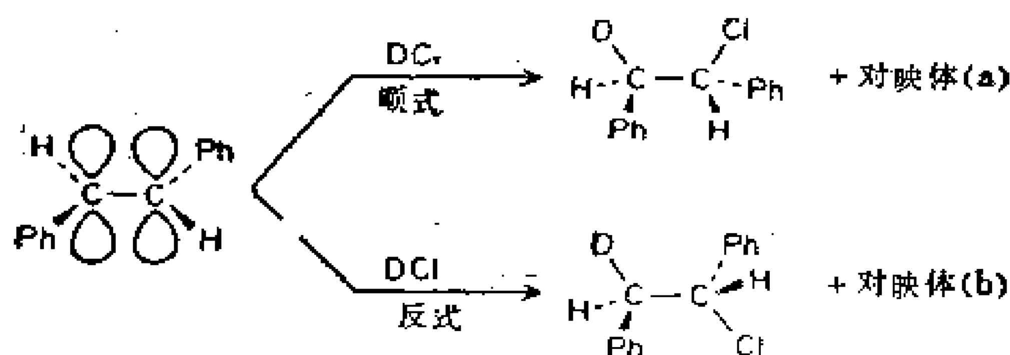
两个基团（或原子）连接在π键的同一面，从而得到一种立体（化学）结构产物的加成反应。

实例：见图10.54*a*。

10.54 反式（*trans*）加成 *trans* Addition

两个基团（或原子）分别连接在π键的相反两面，从而得到一种立体（化学）结构产物的加成反应。

实例：下图*b*。



(a) 顺式加成得"苏型"产物　(b) 反式加成得"赤型"产物
图10.54 一反式（*E*或*trans*）异构体的加成反应

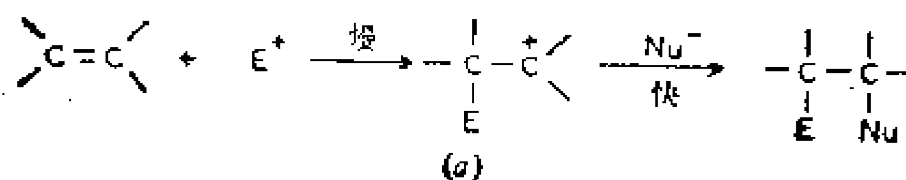
10.55 Ad_E2（双分子亲电加成反应）

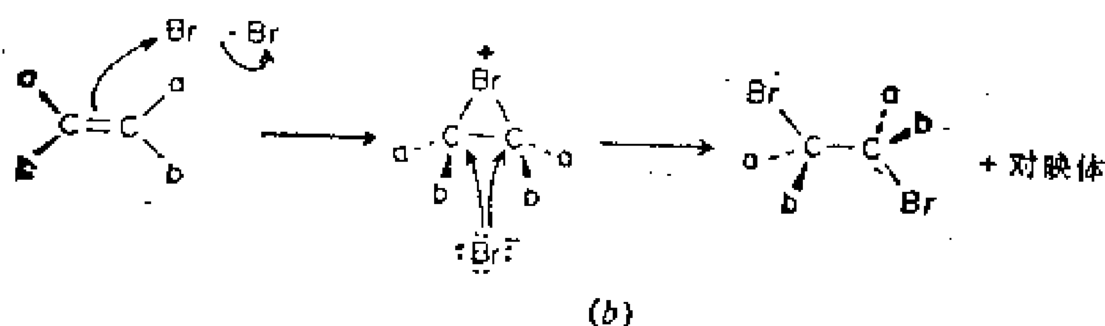
Addition Electrophilic Bimolecular

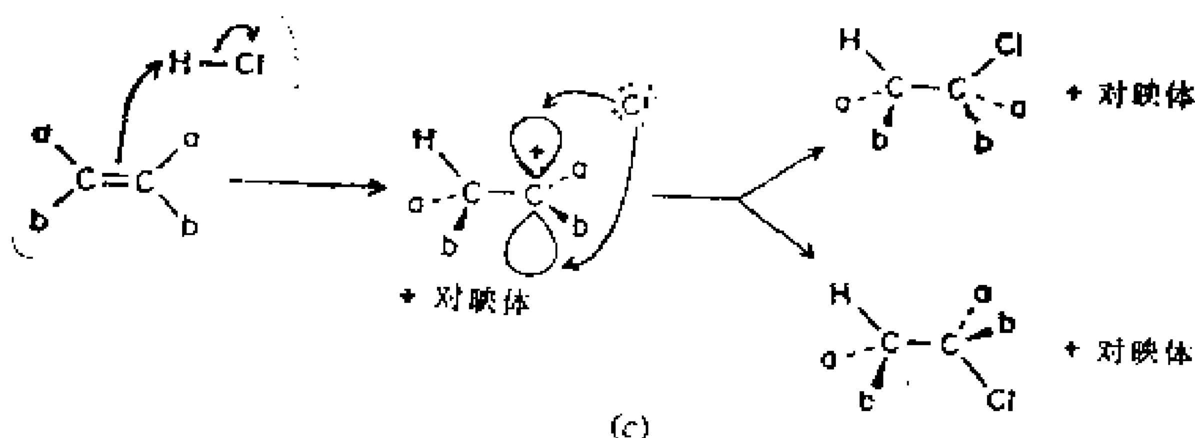
一种两步的加成反应，其中首先发生亲电基团的结合（限速步骤），接着亲核基团快速地进攻阳离子中间体。该反应对底物和亲电试剂均为一级反应。

此反应的立体化学取决于中间体的结构以及亲电部分与亲核部分结合的程度。某些亲电试剂，诸如Br^+（来源于Br_2），HgX^+（来源于HgX_2）和OH^+（来源于 RCO_3H）一般与底物形成环状中间体（除非开链正离子能被供电子基高度稳定化），接着是亲核进攻导致反式加成。

实例：







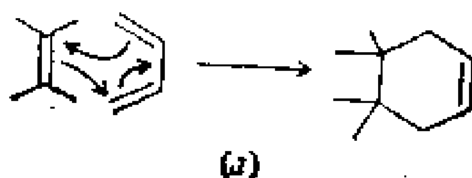
(a) 反应通式 (b) Br_2的加成 (c) HCl的加成

图10.55 Ad_E 2反应

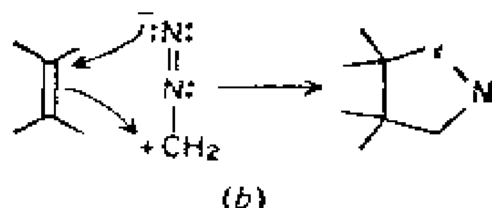
10.56 环（合）加成 Cycloaddition

两个相连的原子或基团加到π体系的两端。反应中这两个原子依然相连，所以产物中有一新环形成。一般来讲，环(合)加成的机理是协同的，但也有例外（见周环反应）。

实例：



(a)



(b)

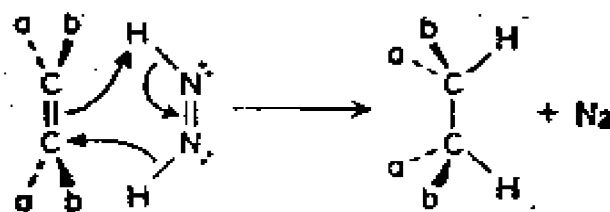
(a) Diels-Alder反应 (b) 1,3—偶极加成

图10.56 环合加成

10.57 协同加成 Concerted Addition

两个原子或基团通过一环状过渡态， 一步顺式加成到π键（或σ键）上。图10.56所示的环合加成以及二亚胺的还原反应均已证明是协同反应。

实例：



二亚胺还原烯烃

图10.57 协同加成

10.58 S_EAr（芳香亲电取代反应） Substitution Electrophilic Aromatic

芳香环上的一个亲电部分被另一个亲电试剂分步取代的反应。最普通的离电基团是 H^+。 该反应机理至少包括两步（如果有 π配合物形成则多于两步）。第一步为进攻的亲电试剂与环连接形成一环已二烯正离子（有时称为σ配合物），第二步是这个σ配合物在被进攻的同一个碳原子上失去一离电基团，并恢复原有的芳香π 体系。 很少发生亲核试剂连接到中间体上（即芳香π 体系的净加成），因为加成后失掉了芳香体系所具有的共振能。

实例：下图芳香环上的吸电基团抑制了亲电试剂的进攻。

供电子基则活化苯环，使亲电进攻容易发生。

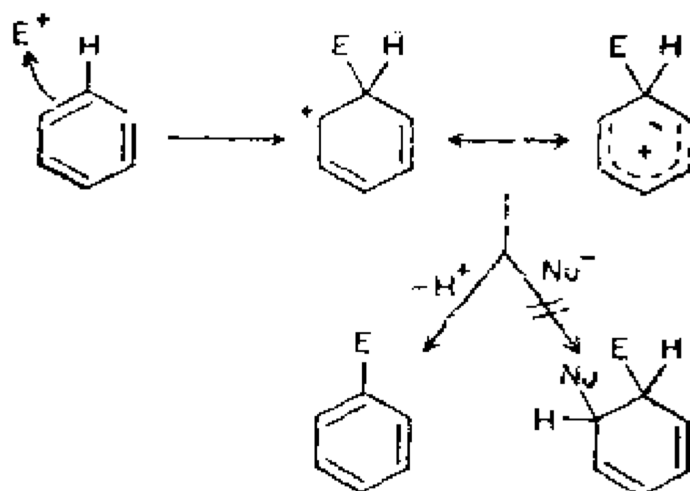


图10.58 芳香亲电取代反应S_E^{Ar}

10.59 邻、对位定位基 *ortho, para* Director

使亲电取代反应在它的邻、对位容易发生的芳香环上的取代基。供电子基团（烷基、$-\ddot{O}R$，$-\ddot{N}R_2$等）和卤素属于这一类定位基。一个亲电基团连结在邻、对位后，由于取代基参与共振效应，所以形成较稳定的σ配合物。

另一方面亲电试剂进攻间位，则不存在这样的共振稳定化作用。

实例：参阅图9.104*a*和*b*。

10.60 间位定位基 *meta* Director

芳香环上的一种取代基。它使亲电取代定位于其间位。这是由于同类电荷的排斥，间位进攻所形成的σ配合物比邻、对位进攻所形成的σ配合物不稳定化程度较低。典型的间位定位基如$-NO_2$、$-CN$和$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$这样的吸电子基团。

实例：

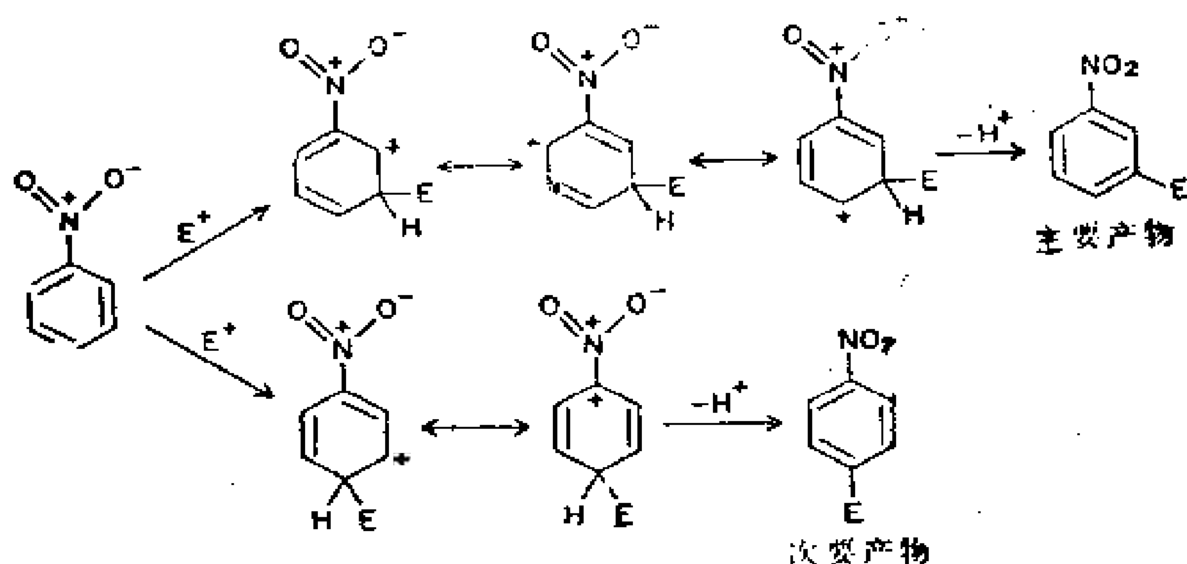


图10.60 吸电子基团有利于间位取代反应

10.61 S_NAr（芳香亲核取代反应）Substitution Nucleophilic Aromatic

在芳环碳原子上一个基团（原子）被另一个亲核试剂取代。虽然典型的芳香化合物对抗亲核进攻，但当芳环上有一个或多个强吸电子基团时，负离子中间体（一种Meisenheimer配合物，J.Meisenheimer 1879—1934）被稳定化，然后失去了一个核离基团，又重新形成芳香π体系。

实例：下图这种类型的反应常常用于测定多肽中N—端氨

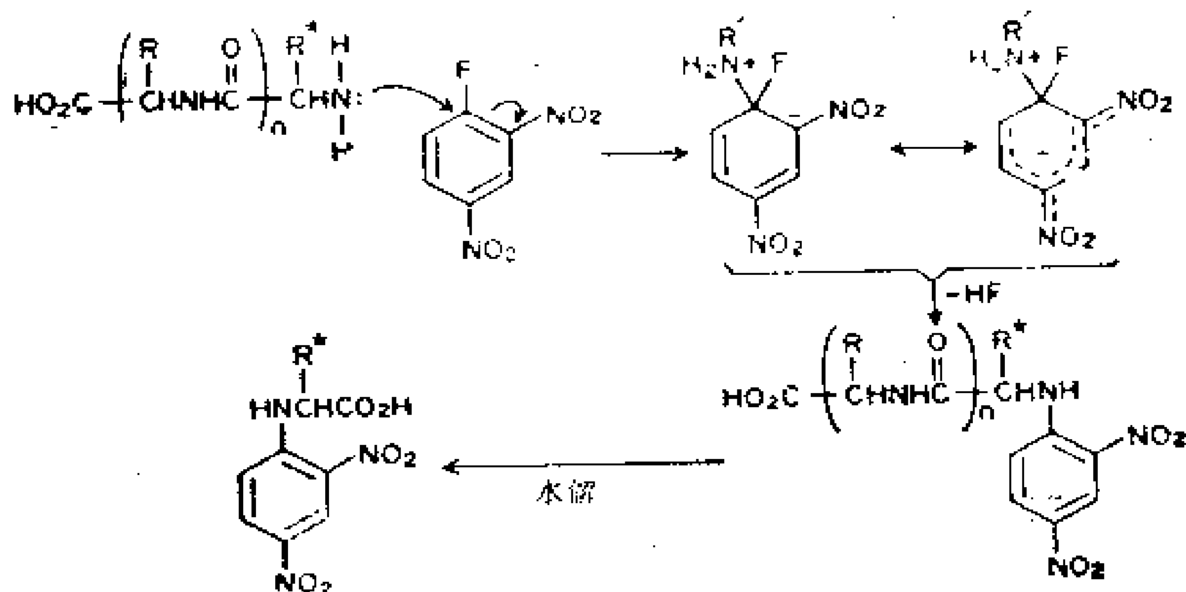


图10.61 芳香亲核取代反应$S_N Ar$

基酸残基。2,4-二硝基氟苯受到N-端氨基进攻，接着进行的水解一步为N-端基氨基酸作出标记，用以识别N-端基氨基酸。

10.62 苯炔（芳炔）机理 Benzyne(or Aryne) Mechanism

在强碱条件下，芳环碳原子的亲核取代反应。该取代反应涉及到有苯炔中间体的消除—加成机理。

实例：

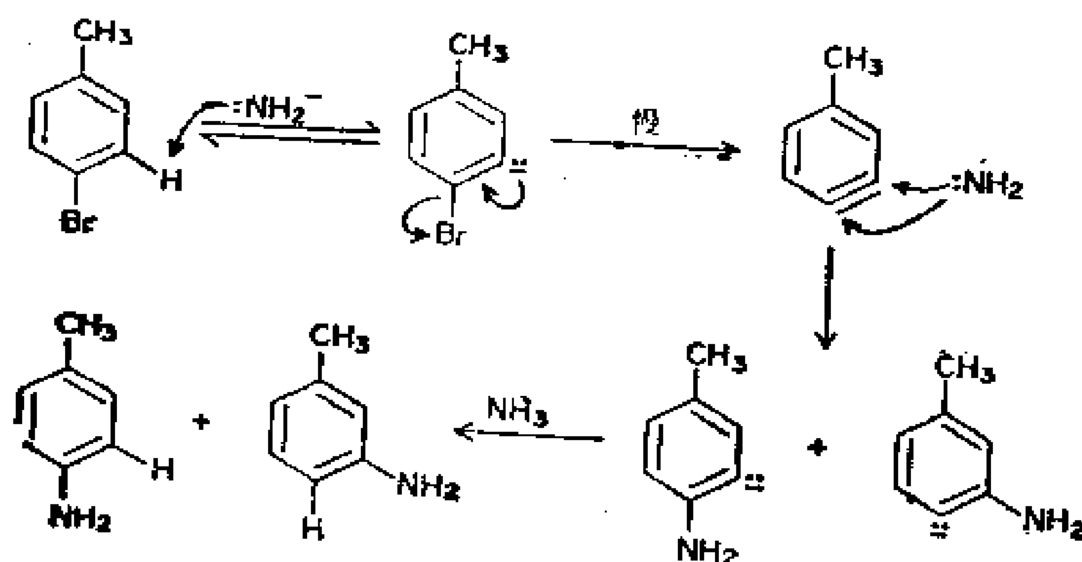


图10.62 包括有苯炔中间体的亲核取代反应

10.63 连锁反应 Chain Reaction

一种多步的、多半包含有游离基的反应机理。反应中第一步形成的中间体引起了第二步反应。第二步反应所形成的中间体反过来又引起第一步反应的重复发生。

实例：

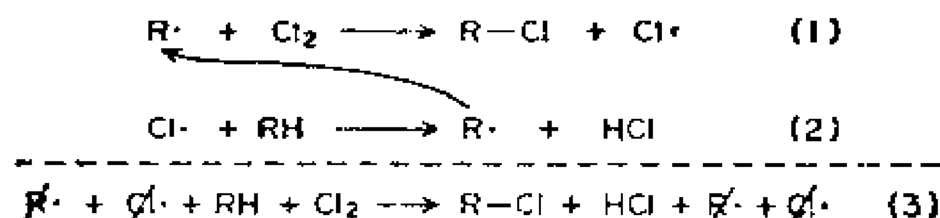


图10.63 烷烃氯代的连锁反应

10.64 链增长步骤 Chain Propagating Steps

连锁反应〔图10.63中反应式（1）和（2）〕的多次重复。各步反应总和为全部净反应（3）。

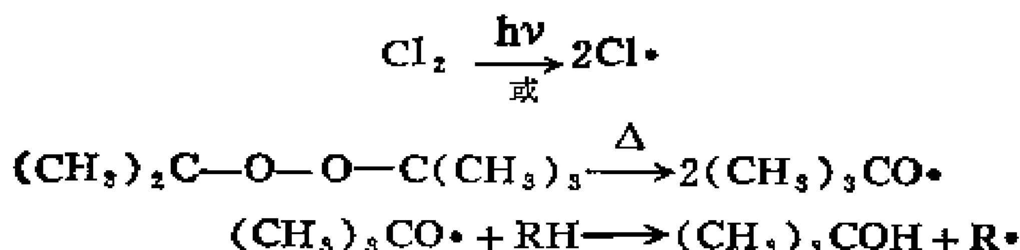
10.65 链反应活性中心 Chain Carriers

连锁反应中交替形成和消灭的中间体。图10.63 中的R·和Cl·均可认为是链反应活性中心。

10.66 链引发步 Chain Initiating Step

开始形成链反应中间体的不重复的起始一步或几步。

实例：图 10.63 所示的反应，两种可能的链引发步骤如下图：



$$Cl_2 \xrightarrow[\text{或}]{h\nu} 2Cl\cdot$$

$$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 \xrightarrow{\Delta} 2(CH_3)_3CO\cdot$$

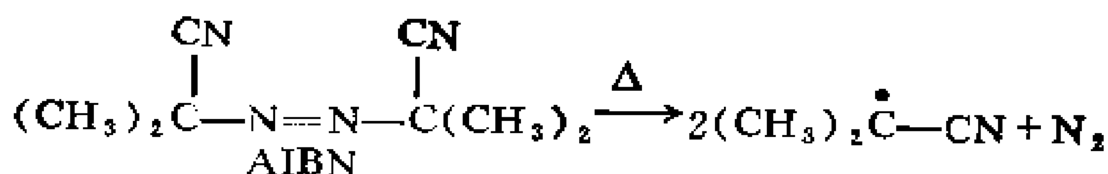
$$(CH_3)_3CO\cdot + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R\cdot$$

图10.66 链引发

10.67 引发剂 Initiator

在受热分解或者光分解作用下，能产生链引发这一步反应的试剂叫引发剂。游离基引发剂包括过氧化物（图 10.66）和脂肪偶氮化合物等，它们在加热和光照下容易产生游离基。

实例：



$$(CH_3)_2\underset{|}{\overset{CN}{C}}-N=N-\overset{CN}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2(CH_3)_2\dot{C}-CN + N_2$$

AIBN

图10.67 偶氮二异丁腈（AIBN），该试剂是一种常见的链引发剂。

10.68 链终止步 Chain Terminating Step

两个链反应中间体彼此反应后，不再产生新的链反应中间体，当然连锁反应也就终止了。

实例：对图10.63的反应来讲，下图 *a*—*d* 反应是终止链反应的几个可能的途径。*d*式表示由于歧化而终止连锁反应。





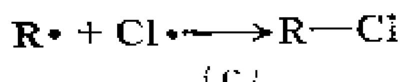




图10.68 链终止反应

10.69 抑制剂 Inhibitor

抑制化学反应的试剂。在游离基连锁反应中，某些化合物如分子氧可拦截链反应中间体，使之离开连锁反应方向。

实例：



图10.69 分子氧作为抑制剂

10.70 S_H2（双分子均裂取代反应）

Substitution Homolytic Bimolecular

一个游离基（或原子）进攻另一个末端原子（即只与另外一个原子结合的原子，如H原子）的反应。通常在游离基链锁反应历程中的链增长步骤就是这种反应。

实例：图10.63中的反应（1）和（2）都是S_H2反应。

10.71 $S_{RN}1$（单分子游离基亲核取代反应）

Substitution Radical Nucleophilic Unimolecular

通过一负离子基的链锁机理进行的亲核取代反应。

实例：在芳香碘代物中碘被氨基（$-NH_2$ 基）取代的反应可按苯炔机理或者$S_{RN}1$机理进行。

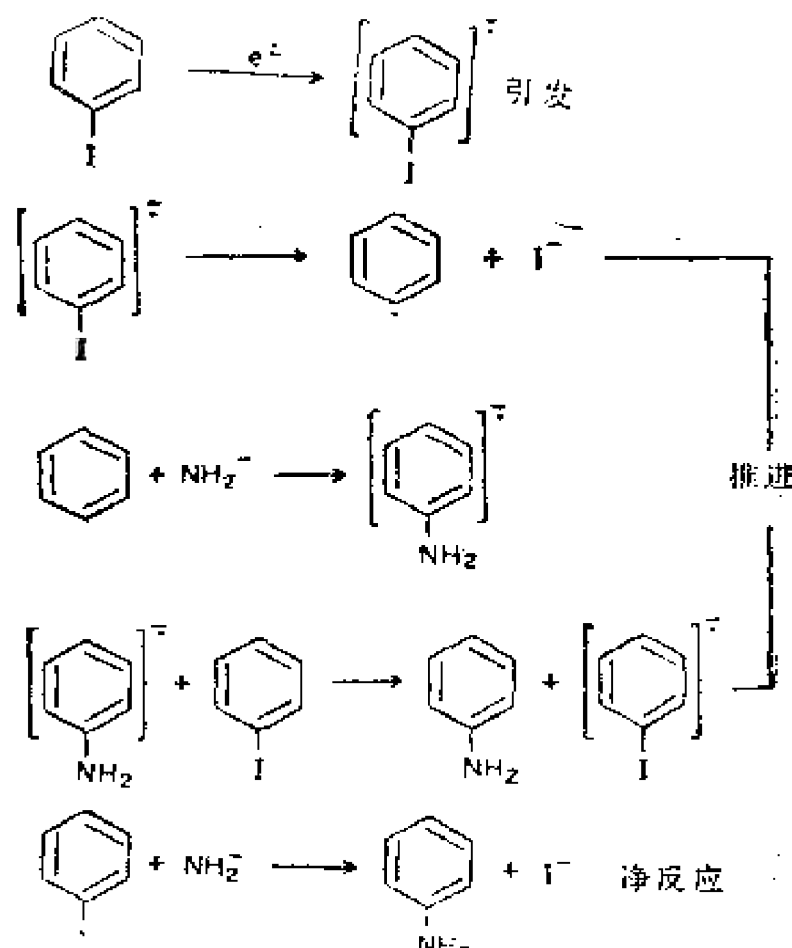
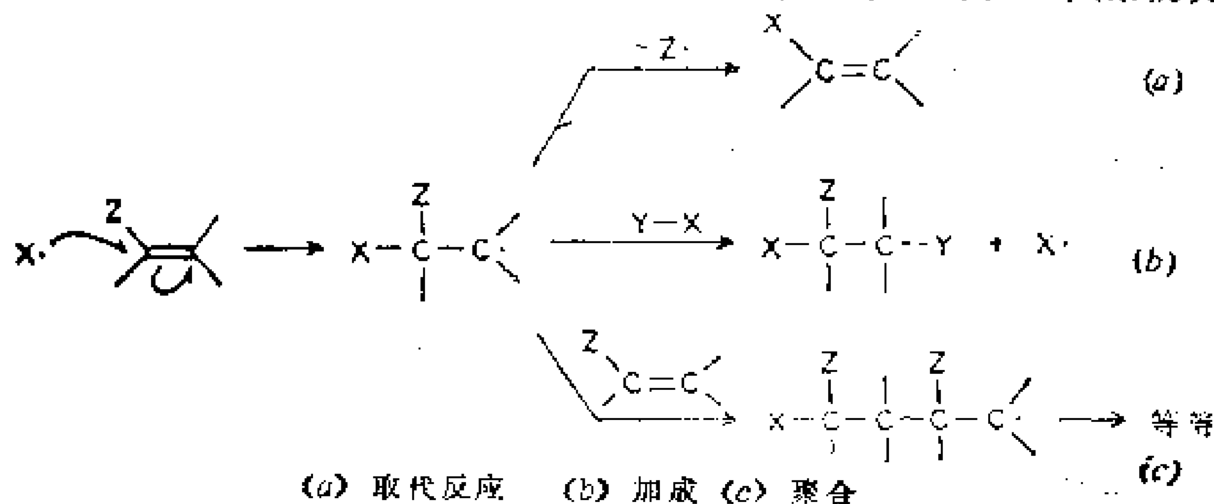


图10.71　游离基取代，$S_{RN}1$

10.72　游离基加成　Free Radical Addition

游离基与不饱和中心的加成，生成一新的游离基。新的游离基有三种进一步反应的途径。下图 *a* 是消除反应的途径（净反应为取代），*b* 是夺取另一个原子的途径（也即通过连锁反应得到加成产物），或者按下图 *c*，游离基加到另一个底物分



(a) 取代反应　(b) 加成　(c) 聚合

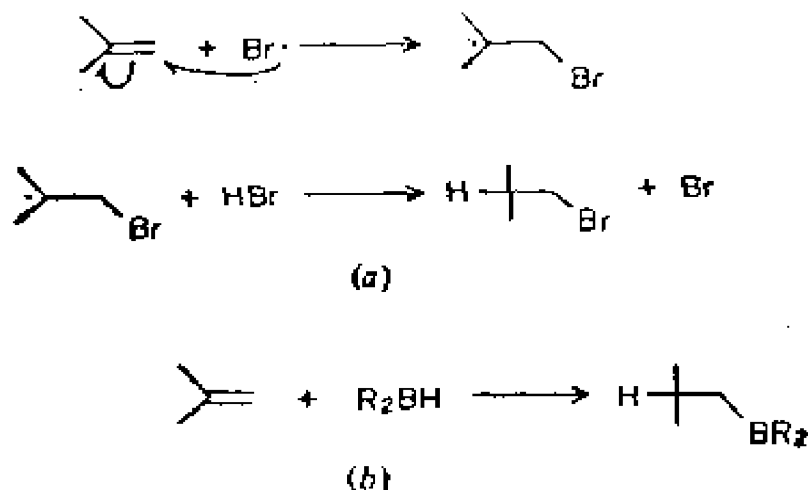
图10.72　游离基加成

子上导致聚合。游离基加到芳香π电子体系上时，通常是按净取代（即先加成后消除）的途径重新恢复芳香π体系。

10.73 反Markovnikov 加成 Anti-Markovnikov Addition

H-Z加到π键上，Z与取代程度较低的原子结合，而氢原子加到取代程度较高的原子上。Z可以是卤素、$-BR_2$等等。

实例：下图a在自由基连锁反应的条件下，HBr与不对称烯烃的加成是通过较稳定的游离基中间体（叔＞仲＞伯）进行，得到与离子型加成相反的产物（反Markovnikov产物）。硼氢化合物也得到一反 Markovnikov 产物，因为在这种情况下，BR_2是亲电试剂，而氢是亲核试剂（如下图b）。



（a）HBr的加成　（b）硼烷的加成

图10.73　反Markovnikov加成：

10.74 羰基的加成 Addition to the Carbonyl

羰基发生加成时，试剂的亲核部分加到羰基的碳原子上，亲电部分则在羰基的氧原子上。

实例：下图。在酸性条件下，亲电试剂H^+先加上去，而在碱性条件下则亲核试剂先加成。当Nu＝H:⁻或 R:⁻时，这种加成是不可逆的。但当 Nu＝—OR，—:NHR_2，卤素负离子时，则通常是可逆的。C＝N和C≡N这两个重键的性质与羰基类似。由于羰基中碳原子所连接的基团数从羰基中的 3 增加到产物中的 4，所以该反应对空间位阻具敏感性。

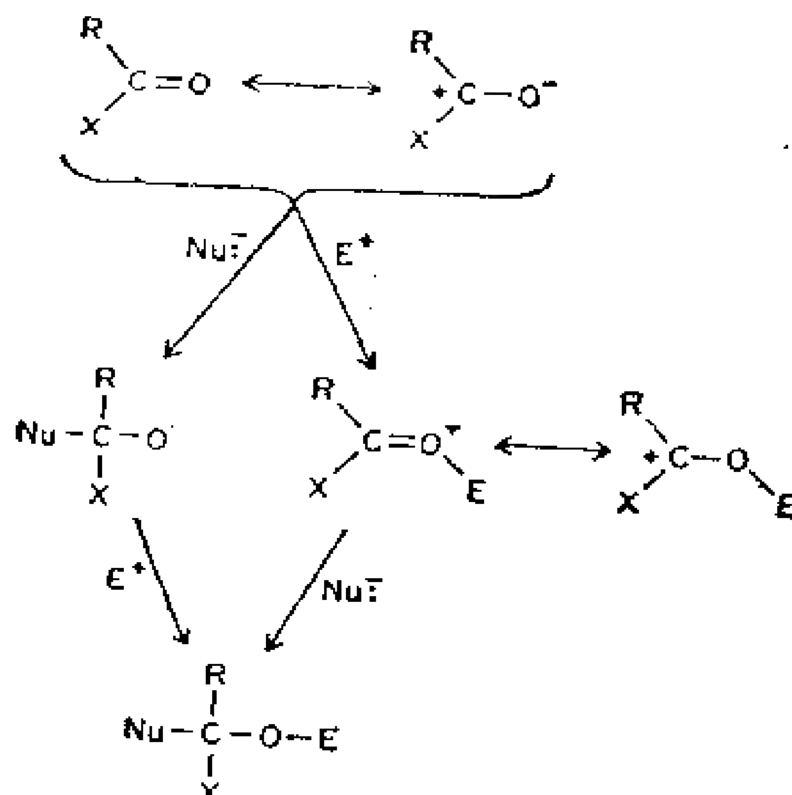


图10.74 羰基的加成

10.75 不对称诱导效应的Cram规则（D.J Cram,1919—）Cram's Rule of Asymmetric Induction

当邻近有手性中心的羰基被试剂进攻时，主要生成的差向异构体可由Cram规则推测出。H:⁻或 R:⁻对这种底物（其最活泼的构象如下图，L,M,和S分别是手性中心周围的大、中、小基团，R′M是进攻试剂）的羰基加成时，R′倾向于从S的上面进攻，得到下图中指示的立体异构体（见5.18）。

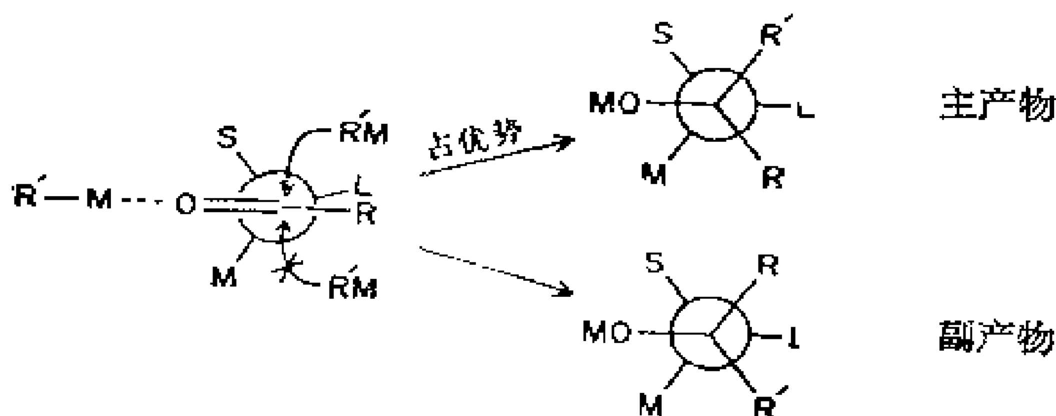
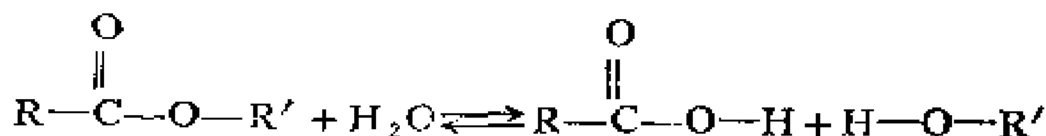


图10.75 Cram规则的应用

实例：图10.75。由于主要生成的（优势的）立体异构体未必是较稳定的一个，所以这个结果是动力学控制的一个例子。

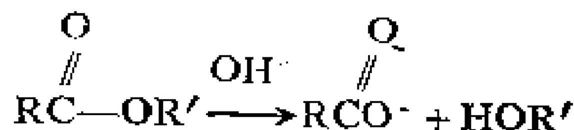
10.76 酯（的）水解 Ester Hydrolysis

按其化学计量，酯转变成相应的酸和醇。水解可以是酰氧键的断裂，也可以是烷氧键断裂，其机理细节极大程度上取决于R和R′的本质以及反应条件。下面几节将讨论几个这样的机理。



10.77 皂化 Saponification

按下式进行的、由碱催化的不可逆的酯水解反应。



10.78 $A_{AC}2$〔酸催化（A），双分子（2），酰—氧键（AC）断裂的酯水解反应〕

〔Acid-Catalyzed (A) Bimolecular (2) Hydrolysis with Acyl-Oxygen(AC)Cleavage〕

水对质子化的酯进行亲核进攻，得到一四面体的中间体，后者迅速分解，生成质子化的酸和醇。

实例：这是最常见的酸催化水解机理（下图）。

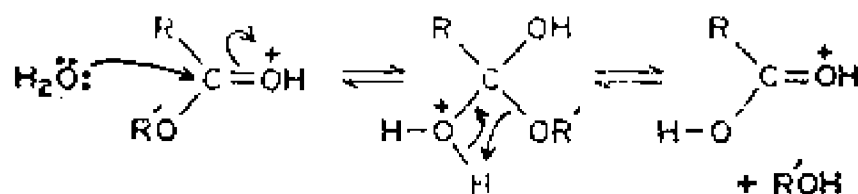


图10.78 水解$A_{AC}2$

10.79 $B_{AC}2$〔碱催化（B），双分子（2）通过酰氧键（AC）断裂的水解反应〕

Base-Catalyzed(B)Bimolecular(2)Hydrolysis with Acyl-Oxygen(AC)Cleavage

碱对酯的亲核进攻，得到一四面体离子，接着又迅速分解生成醇和酸的共轭碱（消耗一摩尔等量的碱）。

实例：下图是一个最常见的碱催化酯水解机理。如果R′＝苯基，则生成的酚也转变为它的共轭碱，所以水解时每摩尔酯消耗掉两摩尔碱。

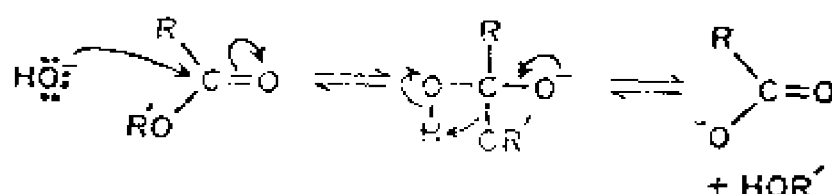


图10.79 水解$B_{AC}2$

10.80 $A_{AL}1$〔酸催化（A）单分子（1）烷—氧（AL）键断裂的酯水解反应〕Acid-Catalyzed (A) Unimolecular (1),Hydrolysis with Alkyl-Oxygen(AL)Cleavage

质子化的酯碎裂生成羧酸和一碳正离子。后者迅速被水捕集。

实例：下图，只有当R′⁺是一个相对稳定的碳阳离子时，这种机理才能发生。当R′⁺是一稳定的碳阳离子而且RCO_2^-是一特别稳定的阴离子（无亲核性）时，则酯的水解（例如对硝基苯甲酸特丁酯的水解）在无酸的催化下也可发生。

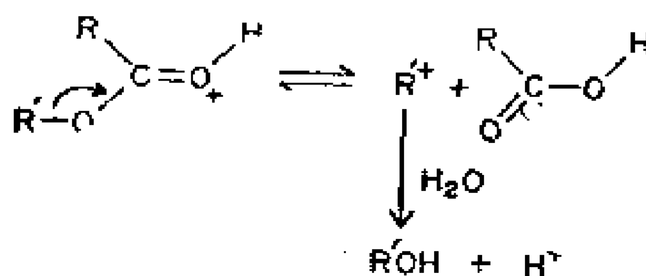


图10.80 水解，$A_{AL}1$

10.81 $B_{AL}2$〔碱促进的（B）双分子（2）烷-氧键（AL）断裂的酯水解反应〕Base-Promoted (B) Bimolecular (2)

Ester Hydrolysis with Alkyl-Oxygen(AL)Cleavage

在醇碳原子上发生亲核置换的一种酯水解机理。

实例：下图的反应虽然严格说来不是水解。但也属于类似机理的酯断裂反应。

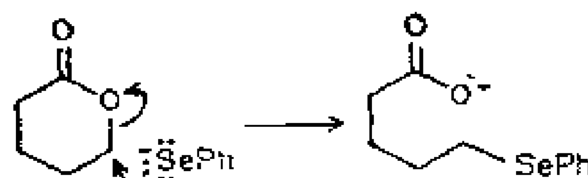


图10.81 酯的断裂，$B_{AL}2$

10.82 酯化反应 Esterification

按化学计量由相应的酸和醇生成酯的反应。从微观上看，酯化反应机理是水解机理的微观逆反应(10.78—10.81)。由于每一步通常都是可逆的，所以必须除去水这种副产物（常用共沸的方法）使反应趋向完全。酯化反应是一种缩合反应，它的特点是在两个反应部位上发生分子间或分子内失掉一小分子，如H_2O，ROH等等。



$$RCO_2H + HOR' \rightleftharpoons RC(=O)—O—R' + H_2O$$

10.83 氧化数 Oxidation Number

对分子中某一原子所标示的一个数目字，用以表示其周围的价电子的形式归属。分子中某个键的所有电子，形式上为电负性较大的原子所有。这样，通常规定二价氧的氧化数为－2(例外的情况有：OF_2中氧为＋2，O_2中氧为O，H_2O_2中氧为－1)；氢的氧化数为 ＋1（例外的有金属氢化物中的氢为－1，H_2中的氢为O）；卤素一般为－1（在卤素单质中为O）。分子中所有原子的氧化数的代数和必须等于分子或离子上的电荷数。碳的氧化数可在－4到＋4的范围之内。

实例：

−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4
CH_4	$\cdot CH_3$ H_3C-R	$ClCH_3$ H_3COH	RCH_2Cl	CH_2Cl_2 C(固态) CH_2O	R_3COH RCHO	$R_2C=O$ HCO_2H $:C=O:$	RCO_2H	CO_2 CF_4

图10.83　下面划横线的碳原子的氧化数（R≠H）

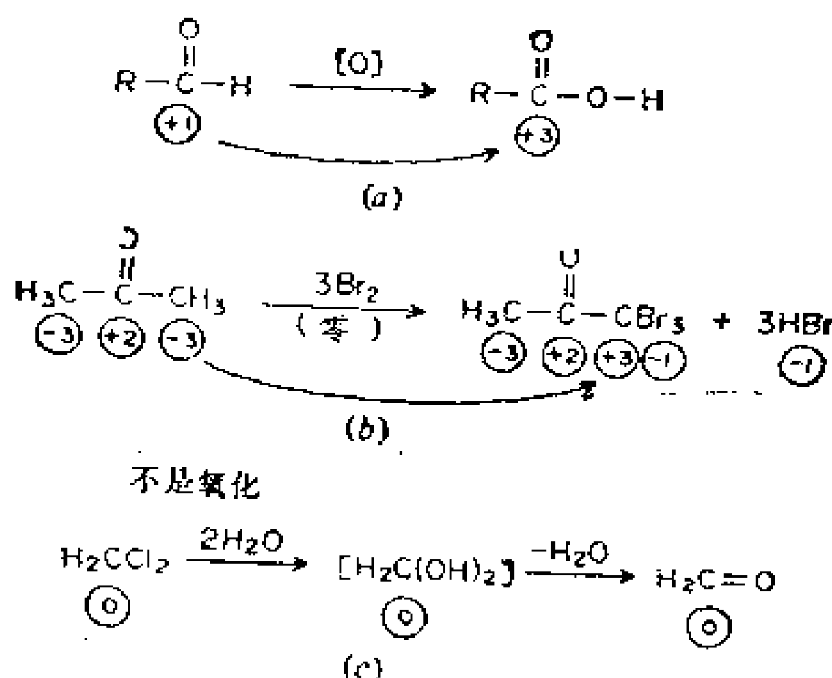
10.84　氧化态　Oxidation State

与氧化数同义。

10.85　氧化反应　Oxidation

氧化数上升到较正值的反应。

实例：



(a)（失去）二个电子的氧化反应　(b)（失去）六个电子的氧化反应
(c) 表观氧化反应（实际不是）

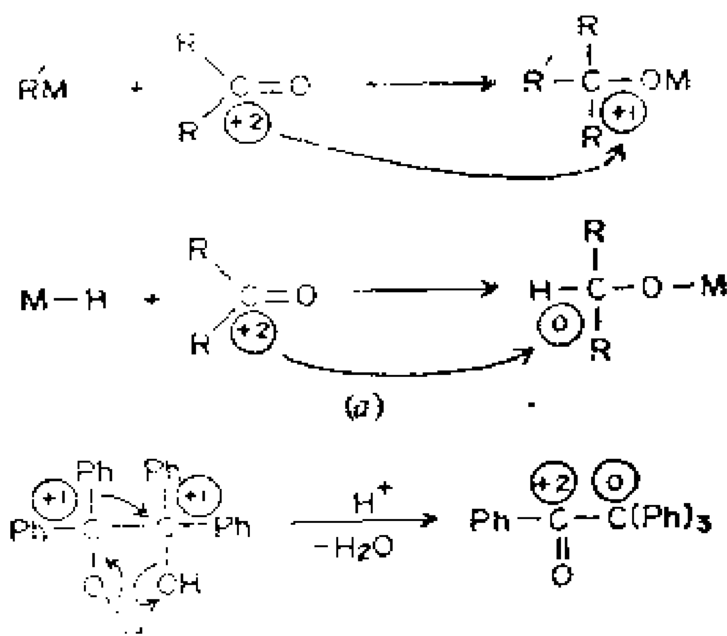
图10.85　碳的氧化反应

10.86　还原反应　Reduction

氧化数下降到较负值的反应。

实例：一个氧化反应必然地伴随有体系中另一处的还原反应，也即氧化数总的净变化一定是零。换句话说，失去的电

子数（氧化反应）必然与得到的电子数（还原反应）相匹配（相等）。例如，图10.85b碳失去六个电子与溴得到六个电子相匹配。另外两个例子如下图。



(a) 羰基的还原　(b) 分子内部的氧化—还原

图10.86 还原

10.87 氧化-还原反应 Redox Reaction

一个包括还原及伴随氧化的化学反应。

10.88 分子内的反应 Intramolecular

在单个分子内的反应。

10.89 分子间的反应 Intermolecular

涉及两个或多个分子，它们可以是相同的或不同的分子间的反应。

10.90 异构化 Isomerization

一个分子或物种转变成具有相同分子式的另一种分子或物种的反应。（见5.02a即异构体）

10.91 重排反应 Rearrangement

分子内原子结合的顺序发生某些变化的反应。虽然象烯烃的异构化这样的反应也是重排反应，但大多数有机化学家还是

用这个词来表示分子中碳骨架结合顺序的变化。

10.92 简并重排 Degenerate Rearrangement

形成一种与反应物无法区别的产物的重排反应。所有的流动分子（5.09）都能起这种简并重排变化。

实例：

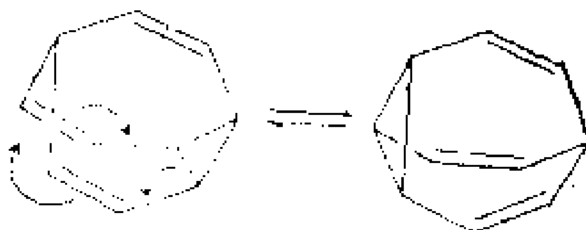


图10.92 简并重排

10.93 周环反应 Pericyclic Reaction

分子内或分子间通过一环内轨道互相作用的、协同的电子重新组织过程。周环反应又分为五类：环（合）加成，电环化反应，σ迁移反应，螯变反应和基团转移反应。

10.94 轨道对称守恒原理 Principle of Conservation of Orbital Symmetry

当反应物的每一个占有轨道平稳地转变成具有同样对称性的产物的占有轨道时，这个周环反应被认为是全部轨道对称守恒（也即保持）。在这种情况下，虽然有某些因素（例如空间位阻）常常产生一些有限的活化能，但不存在对称性附加能垒。根据**微观可逆性原理**，如果一反应在正方向是轨道对称守恒的，那末其逆反应方向也是轨道对称守恒的。

实例：下图，丁二烯通过顺旋电环化作用（见分子内反应）形成环丁烯。在整个反应进程中，C_2 轴总是保持不变。基态时，丁二烯的π占有轨道是 ψ_1和 ψ_2，就 C_2 说，它们相应为反对称（*A*）和对称（*S*）。环丁烯的占有轨道是新形成的C-1和C-4之间的σ轨道和C-2与C-3之间的π轨道，就 C_2轴来说，这些轨道分别是对称的（*S*）和反对称的（*A*）。这样，反应物的占有轨道转变成具有相同对称性的产物的占有轨道，总的对称性

一直是守恒的（见图10.100*a*）

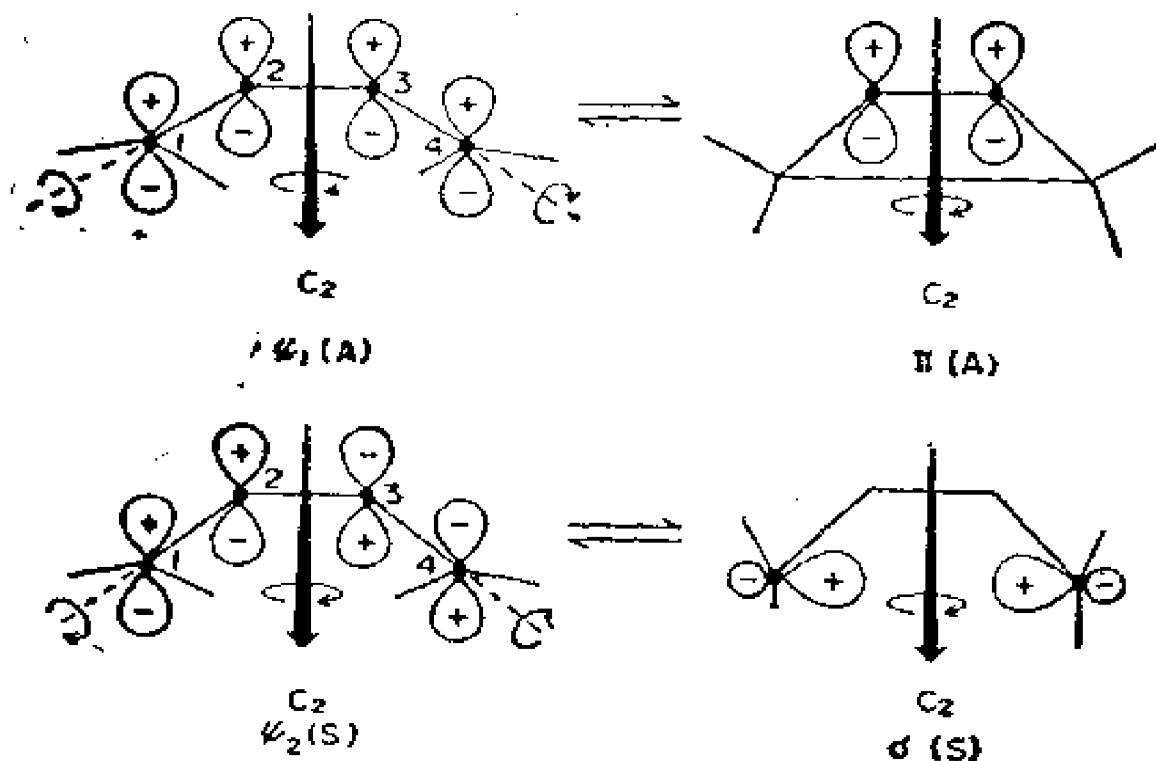


图10.94 丁二烯的顺旋电环化对称相关性

10.95 允许反应 Allowed Reaction

轨道对称守恒的周环反应。这样的反应必定是反应的基态（电子状态）转变成产物的基态，或者反应物的第一激发态转变成产物的第一激发态。前一种类型常常是指"热化学允许"的反应而后一种类型则是"光化学允许"的反应（分别见图10.100*a*和*b*）。

10.96 禁阻反应 Forbidden Reaction

轨道对称性不守恒的一种周环反应。即其中反应物的占有轨道并不转变成具有同样对称性的产物占有轨道(见图10.100*b*)。如果某一特定的反应，它对协同方式是禁阻的，它还可以通过某些其他的非协同途径进行。

10.97 电环化反应 Electrocyclic Reaction

包括由σ键转变成π键而开环。或反之，π键转变成σ键而

关环的分子内周环反应。

实例：图10.94。

10.98 顺旋 Conrotatory

电环化反应中，开链异构体的端基(两端的碳原子及其取代基)必须围绕它们在形成产物的σ键以前所连接的键各自旋转约90°后形成产物的σ键(或反之，σ键断裂)。如果两个端基都顺时针(或逆时针)旋转，那末这种关环（或开环）就称之为顺旋。

实例：图10.94和10.99。

10.99 对旋 Disrotatory

电环化反应中，两端碳原子以相对方向旋转。一个顺时针而另一个逆时针，则这种环的形成（或开环）称为对旋。

实例：下图，环丁烯电环化开环反应。既可以按两种顺旋途径也可按两种对旋途径(两种顺旋途径得到同一产物)进行。其结果为（见10.100）基态顺旋是热允许的，而对旋是热禁阻的。第一激发态对旋是允许的，而顺旋是禁阻的。这个规则就

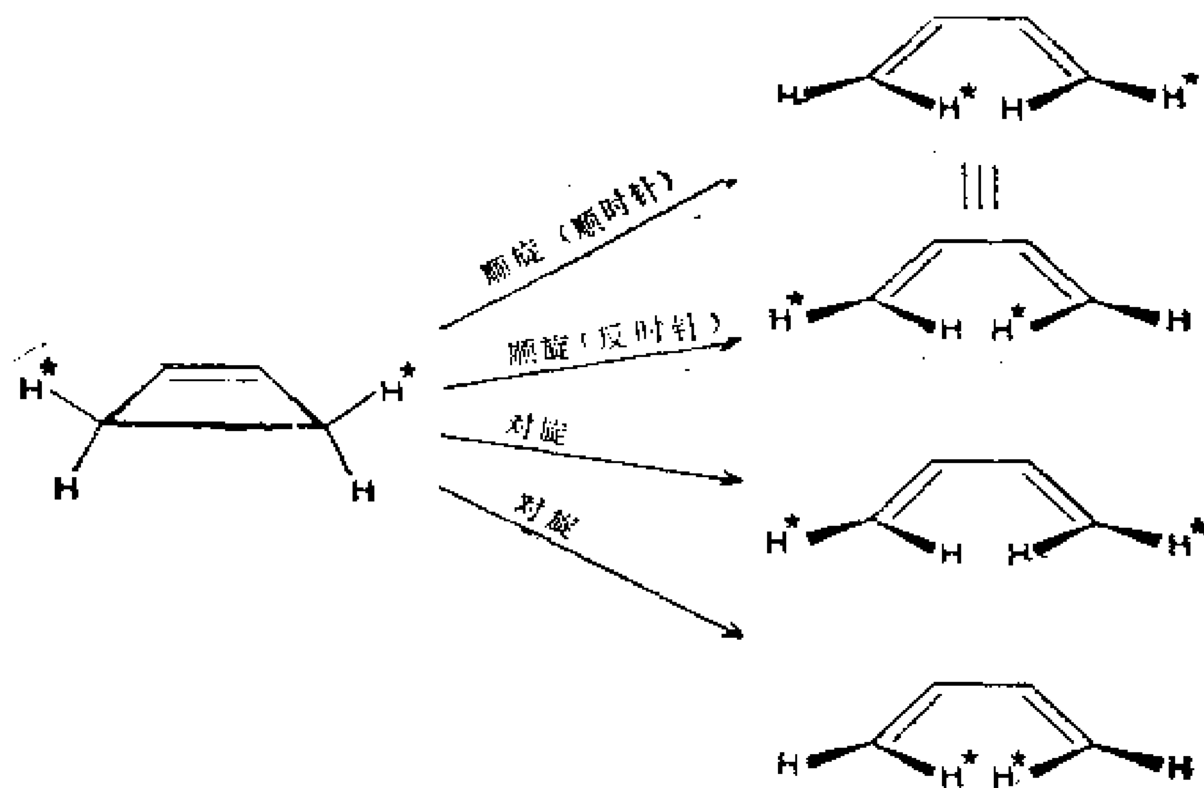


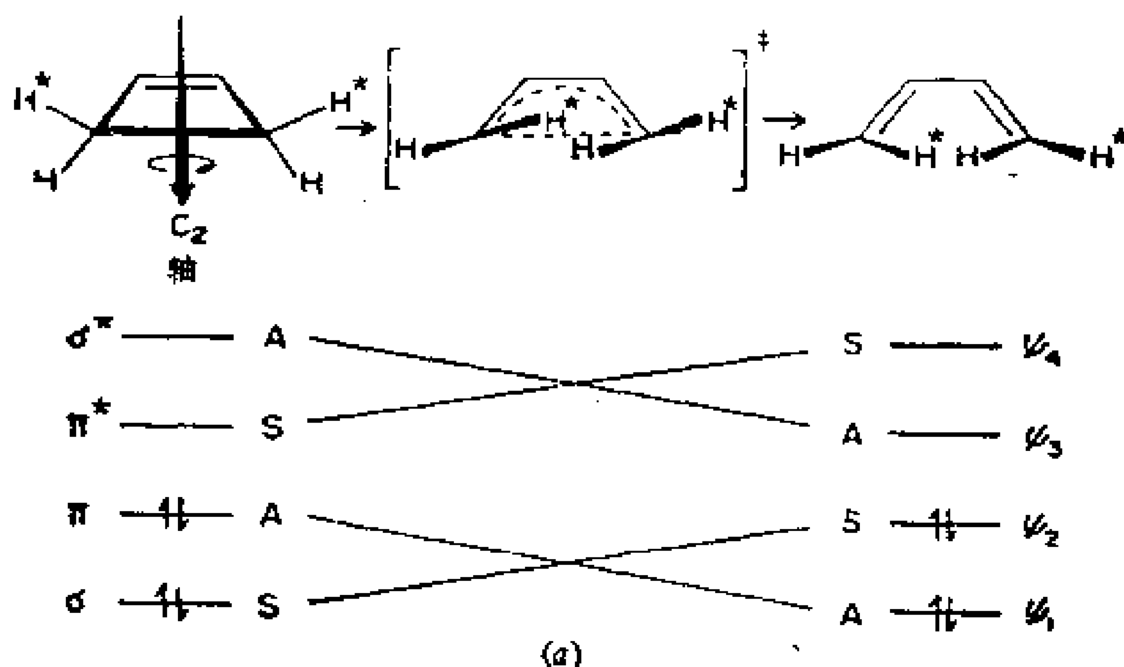
图10.99 环丁烯的开环

是Woodward-Hoffmann规则。我们将在10.114 中进一步阐明。

10.100 轨道相关图 Orbital Correlation Diagram

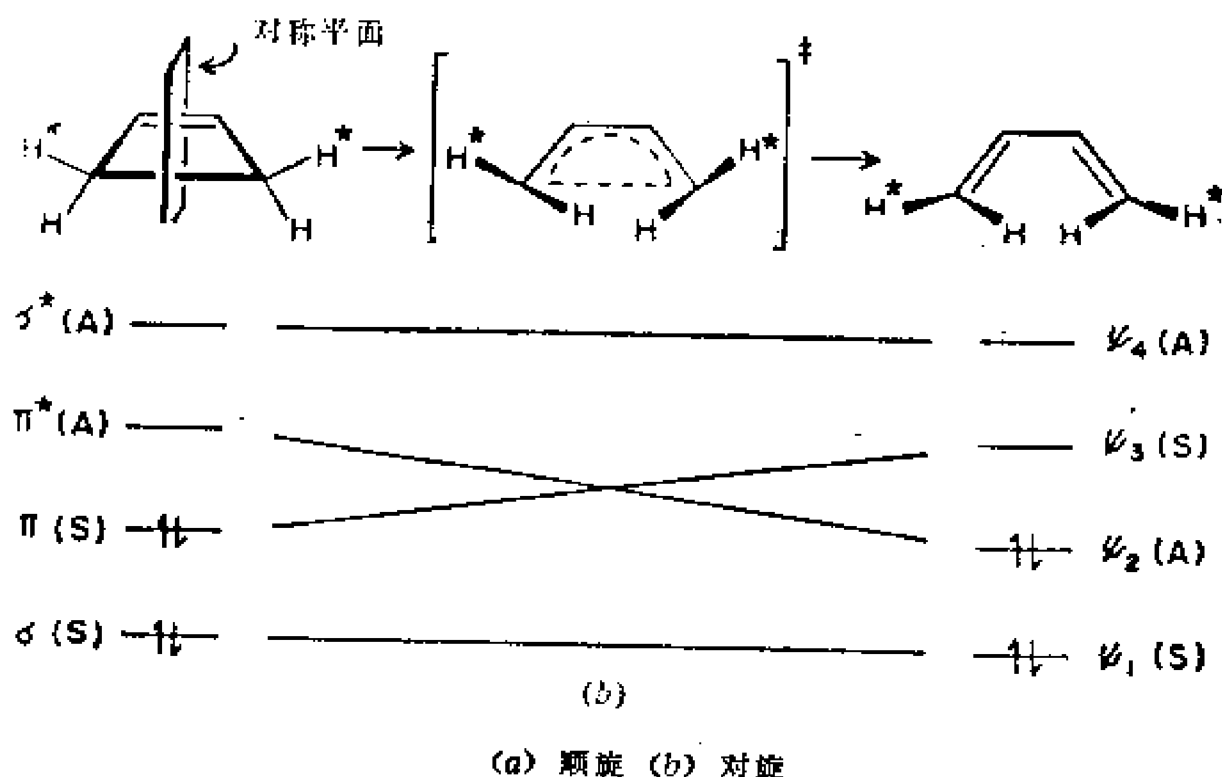
用以表示周环反应中，反应物的分子轨道及产物的分子轨道之间在能量及对称性方面的相互关联的一种图形。相关的轨道常称为轨道基集合或称轨道基组（basic set of orbital)。它们是反应期间发生变化的轨道。轨道相关图的结构如下，反应物和产物的相关轨道按其相对能量大小的顺序分别列成两行。每个轨道都根据其对称因素分类。沿着反应的进程，轨道上的所有各点都保持对称性。然后，在反应物和产物的轨道之间画相关线，将对称类型相同的最低的能量轨道联结起来。

实例：在环丁烯的开环反应中（下图 a），顺旋保持了对 C_2 轴的对称性。该分子的四个相关的轨道或称轨道基组是σ、π、π*和σ*，σ轨道能量最低，在第一位。这些轨道对 C_2 轴分别是对称（S）、反对称（A），对称（S）和反对称（A）。同样，产物丁二烯的轨道是$\psi_1(A)$，$\psi_2(S)$，$\psi_3(A)$和$\psi_4(S)$。要注意的是环丁烯的两个能量最低占有轨道（基态）与 1,3-丁二烯的两个能量最低轨道（基态）相关联（即具有相同的对称性）。所以这个轨道相关图就表示了顺旋是加热(基态)允许的。



(a)

其次，我们考虑对旋途径。其中，各轨道都保持一个对称面。图 10.100*b* 包括了与图10.100*a* 同样的轨道基组，但现在是根据对称面确定其对称性。图中，环丁烯的两个最低能量占有轨道并不和1,3-丁二烯的两个最低能量占有轨道相关。基态的环丁烯的对旋开环需要丁二烯提供一个高能量的轨道ψ_3，显然，这是一个能量上不利的过程。不过，如果激发环丁烯分子，使一个电子在π轨道，另一个在π反键轨道上(π^*) 那末轨道相关图将表明，这样的反应是允许的，而且符合轨道对称守恒原理。



(*a*) 顺旋 (*b*) 对旋

图10.100 分子轨道相关图

对于从1,3-环己二烯转变为1,3,5-己三烯的反应，其结果正好相反。此时，对旋变成热允许的，顺旋则是光（化学）允许的。对这样结果的总结，见10.114Woodward-Hoffmann 规则。

10.101 状态相关图 State Correlation Diagram

状态相关图又称状态能级相关图。它是用比较电子状态的对称性（见2.58）而不是比较反应物和产物轨道的对称性的方

法来表示一个周环反应的相关图。正如轨道相关图那样，按照能量逐渐增加的次序将各状态排列成两行，确定它们的对称性，并象轨道相关性那样，做出它们的相关图。

实例：一个电子状态的对称性是用组成状态的占有轨道的对称性乘积来确定。如果人们想要将图10.100*b*所示的轨道相关图演变为环丁烯对旋形成丁二烯的状态相关图，则环丁烯的基态电子构型是$\sigma^2\pi^2$，由于这些轨道的对称性分别为*S*和*S*，所以基态的对称性是$S^2\cdot S^2=S$。环丁烯的第一激发态的电子构型是$\sigma^2\pi\ \pi^*$，其对称性是 $S^2\cdot S\cdot A=A$（$S\times S=A\times A=S$但$A\times S$等于*A*）。在下图中，将这些状态（以及环丁烯的另一激发态）列于左面。产物丁二烯也按此原则，将图10.100*b*所示的产物各轨道演变为状态对称性，并列于下面的状态相关图的右面。为了得到适当的相关性，我们从轨道相关图中看到，环丁烯的σ和丁二烯的ψ_1相关，环丁烯的π与丁二烯的ψ_3相关。因此在对旋时，环丁烯的基态（$\sigma^2\pi^2$）与丁二烯的 $\psi_1^2\psi_3^2$ 相关。后者不是丁二烯的基态而是丁二烯的双重激发态。因此，从状态相关图我们可以看到，从基态到基态的环丁烯对旋开环是禁阻

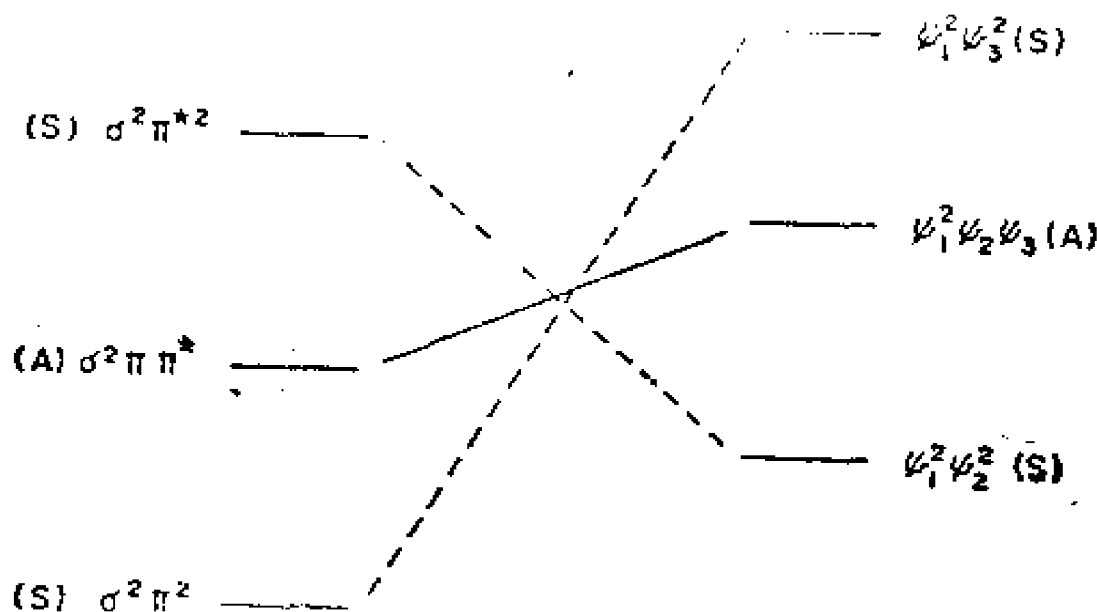


图10.101　代表环丁烯⇌丁二烯对旋反应的状态相关图

的过程（高能量的过程）。根据类似的推理也可说明，光化学对旋开环是允许的过程。

10.102　同面（S）　Suprafacial

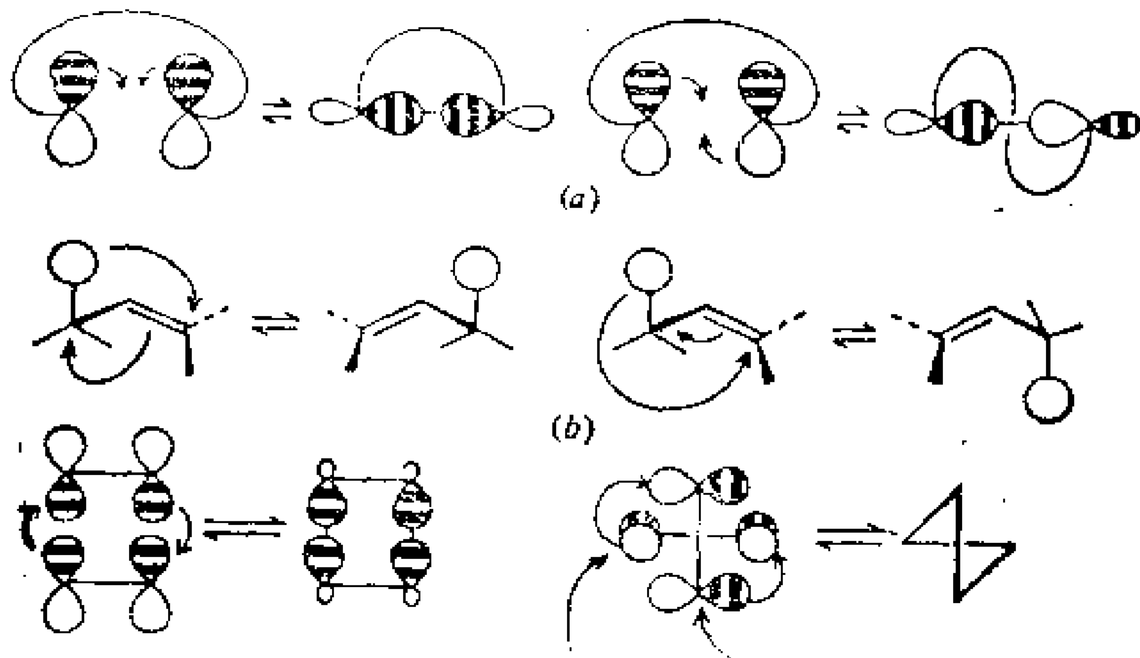
在周环反应中，用于描绘起反应的分子两端间的立体化学相互关系的术语。此时，连到一个分子两端的两根键或两个基团都是在同一面上形成（或断裂）的。

实例：图10.103

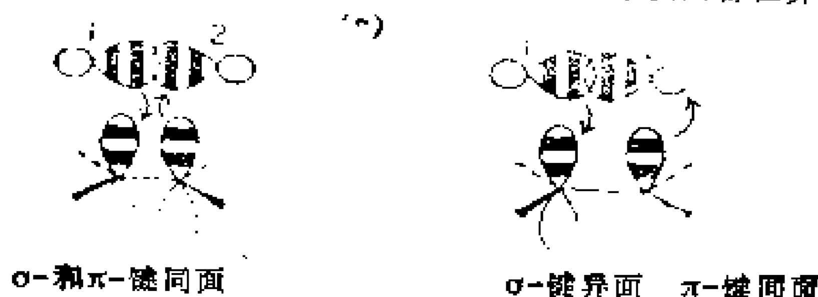
10.103　异面（a）Antarafacial

同面的反义词。反应基团连接到分子两端相反的两面。

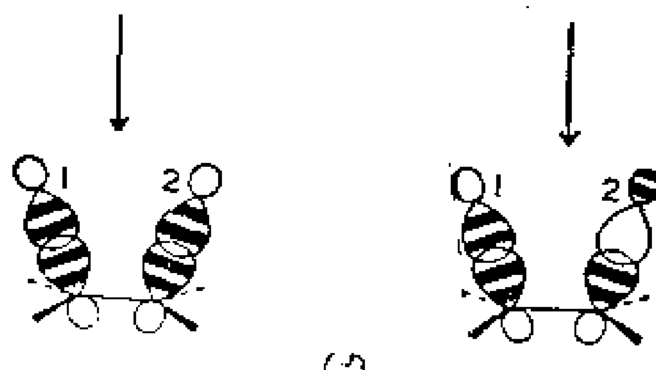
实例：下图 a—d。要注意，对旋关环被认为是同面过程，而顺旋是异面过程（见下图a）。在下图 d 所示的环（合）加成中，同面过程，中心 1 和 2 构型保留。而异面过程，中心 1 构型保留，中心 2 的构型则翻转。



(c)



σ-和π-键同面　　　σ-键异面　π-键同面



(a) 电环化反应，(b) σ-迁移反应，(c和d) 环加成反应。
图 10.103 周环反应

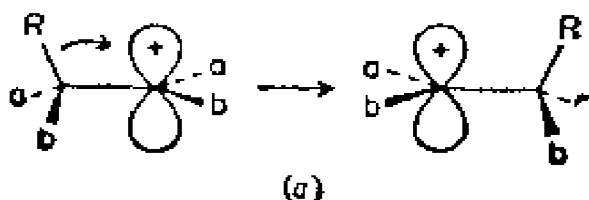
10.104 σ迁移反应 Sigmatropic Shifts

形式上是由一个σ键（实际上是σ电子）及接在这个σ键上的基团从链上或环上的一个位置迁移到链上或环上的一个新位置的重排反应叫σ迁移反应。σ键的迁移常常在烯丙基位置发生，而且在重排时，σ电子被接受进入烯丙基体系的另一端的轨道上。

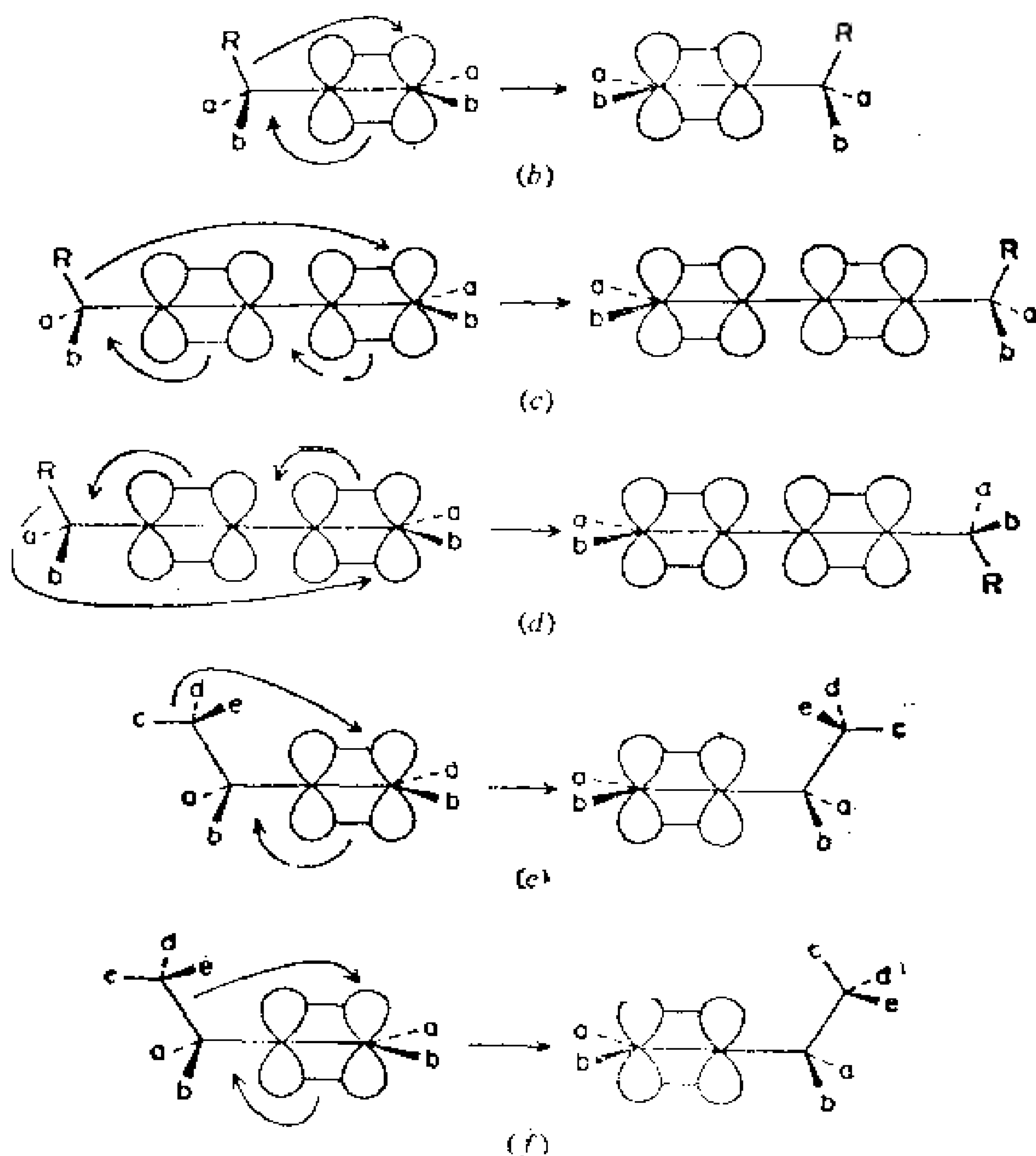
10.105 〔1,n〕-σ迁移反应 〔1,n〕-Sigmatropic Shift

迁移基团内部不发生重排的σ迁移反应。序数1是指迁移基团里仍然与迁移的σ键相连结的那个原子编号。n指的是链上的连接点已经沿着链从第一位迁移到第n位。

实例：下图(a)为〔1,2〕-迁移、(b)为〔1,3〕-迁移或称为烯丙（基）重排；(c)为(1, 5)-迁移。还必须描述迁移基团以及碳链的立体化学。对于多烯链来讲，这些例子都是同面的。(d) 表示一个异面的〔1, 5〕-迁移。迁移的基团可以在连接点保留构型或者构型翻转。



(a)



(a) [1,2]-迁移； (b) [1,3]-迁移； (c) [1,5]-迁移；
(d) 无构型翻转的异面[1,5]-迁移； (e) 构型翻转的[1,3]-异面迁移；(f) 构型保留的[1,3]-异面迁移.

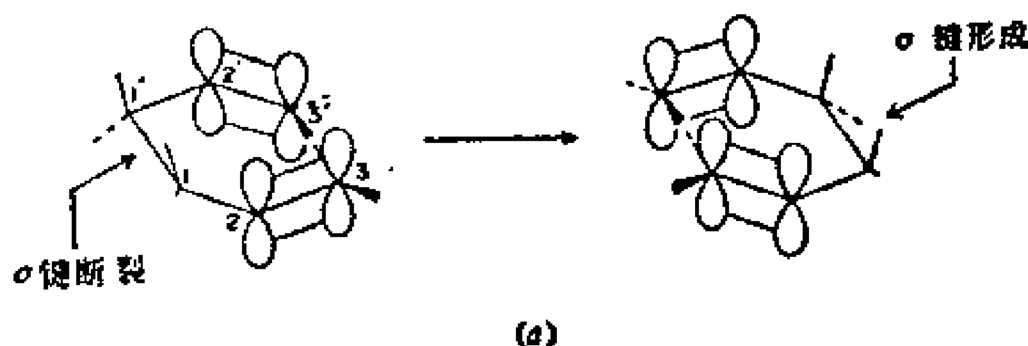
图10.105 [1,*n*]-σ迁移

10.106 [m,n]-σ迁移m≠1,[m,n]-Sigmatropic Shift

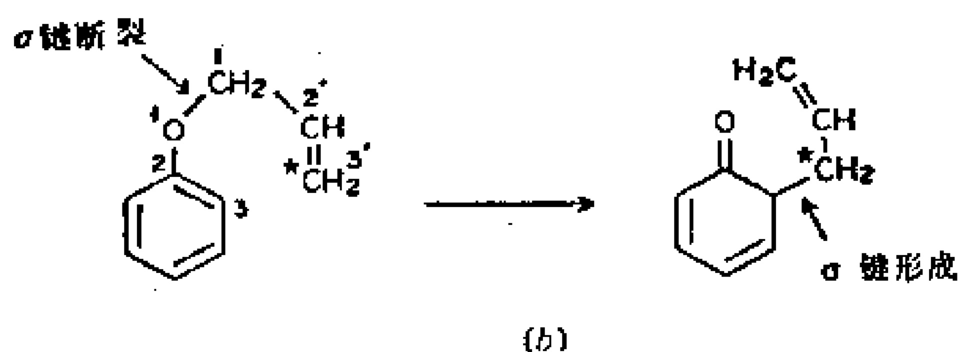
迁移基团也发生重排的σ-迁移反应。序数*m*代表基团迁移后，连接在迁移键上的迁移基团的原子编号。与[1,*n*]迁移一

样，序数 n是链上接受迁移基团的那个原子编号。链和迁移基团上的原子编号（m，n）是从原来与迁移链相连的那两个原子开始数起。

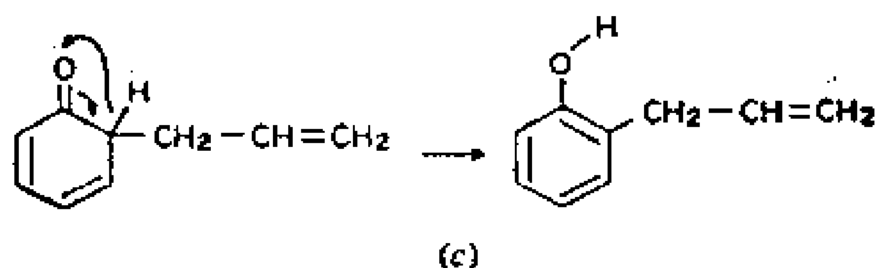
实例：



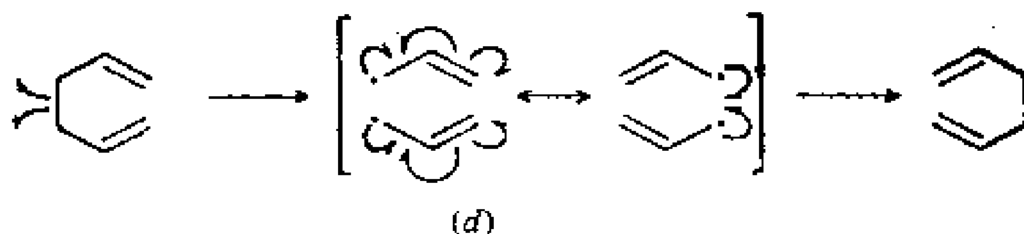
(a)



(b)



(c)



(d)

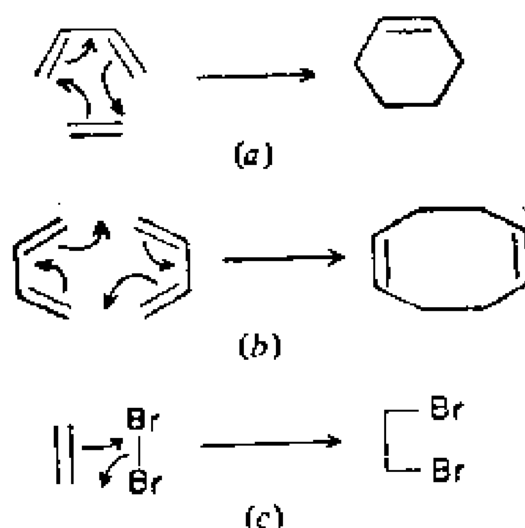
(a) Cope重排，这是一个〔3,3〕-迁移；(b) Claisen重排，〔3,3〕迁移；(c) 烯醇式重除，〔1,3〕迁移；(d) 用电子移动符号表示Cope重排。

图10.106 〔m,n〕-σ重排

10.107 〔m_x+n_y〕-环（合）加成 〔m_x+n_y〕-Cycloaddition

涉及一个分子或碎片的m个电子和另一个分子或碎片的n个电子的环（合）加成。（见10.56）。其下角注x和y可以用s和a表示，这取决于与分子或碎片的连接是同面（s）还是异面（a）。加成的电子类型包括〔σ、π或ω（非键电子）〕，以左下角注表示。例如：$_{\pi}2_s+{}_{\pi}4_s$或$_{\sigma}2_s+{}_{\sigma}2_a$。

实例：下图a—c为三种不同类型的环加成。$_{\pi}2_s+{}_{\pi}2_s$和$_{\pi}2_s+{}_{\sigma}2_a$这两个环加成如图10.103c。



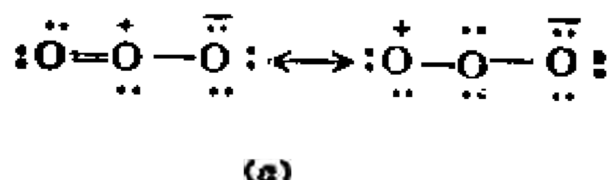
(a) $_{\pi}4_s+{}_{\pi}2_s$ (b) $_{\pi}4_s+{}_{\pi}4_a$ (c) $_{\pi}2_s+{}_{\sigma}2_a$

图10.107 热允许的环加成

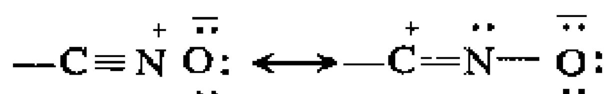
10.108 1.3-偶极 1.3-Dipole

一种三原子的键合。它的一种共振形式是一端带负电荷而另一端带正电荷（因此是空轨道）。这类分子看作为具有4$p\pi$电子。

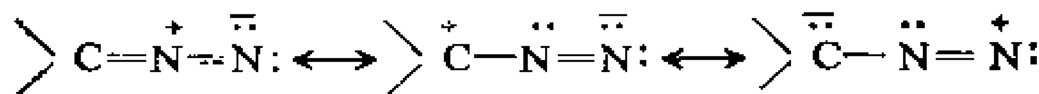
实例：



(a)



(b)



(c)

(a) 臭氧 (b) 腈的氧化物 (c) 重氮化合物

图10.108 1,3-偶极

10.109 1,3-偶极加成 1,3-Dipolar Addition

1,3-偶极分子或碎片和另一个(通常是 π 键)碎片的环合加成反应。如果第二个碎片是单个 π 键，那么称这种环合加成为〔4＋2〕加成，并且象其他〔4＋2〕环合加成一样，遵循同样的对称选择规则（见下文）。

实例：

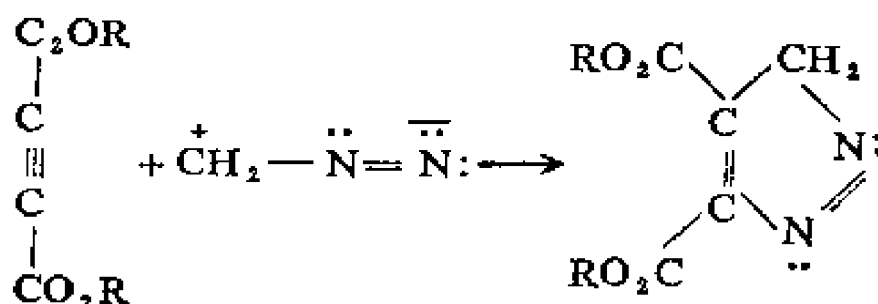


图10.109 1,3-偶极加成

10.110 开环反应 Cycloreversion

环合加成反应的微观逆反应。这样一种环的破裂与环合加成遵循同样的对称选择规则。一般在方括号前加负号表明它是一个开环反应。

实例：

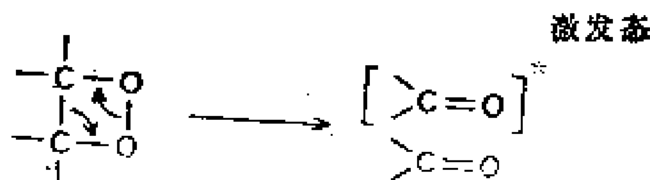


图10.110 一个-[$_{\sigma}2_s$ + $_{\sigma}2_s$]，开环反应。

10.111 逆环加成反应 Retrograde Cycloaddition

与开环反应同义。

10.112 螯变反应 Cheletropic Reaction

一种环合加成反应。其中，反应物之一（或碎片）是通过与既有一个填充轨道又有一个空轨道的单个原子发生反应。

实例：下图为卡宾对烯烃的加成。

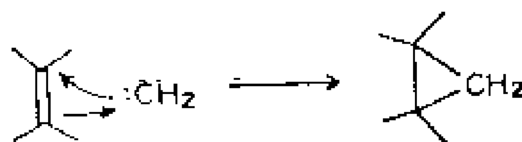


图10.112 一螯变反应

10.113 基团转移反应 Group Transfer Reaction

一个或多个基团或原子转移到另一个分子上的周环反应。

实例：下图，二亚胺N_2H_2还原π键，它涉及H_2形式上的转移。

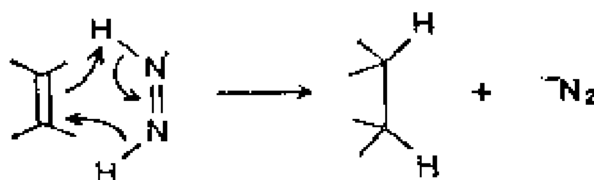


图10.113 氢的转移

10.114 Woodward-Hoffmann规则

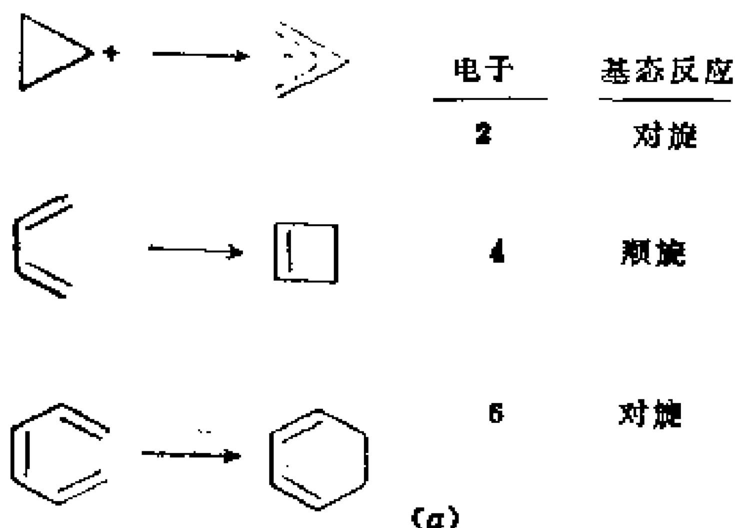
The Woodward-Hoffmann Rules

由R.B.Woodward(1917—1979)和R.Hoffmann(1937—)精心完成的，一系列有普遍意义的对称选择规则。它是建立在如相关图等理论之上的。它能够预测某个周环反应在指定条件下是否是允许的。此规则以最普通的形式表述为：如果同面（$4q+2$）和异面（$4r$）反应组分（电子碎片）的总数为奇数（q和r为包括零的任何整数），则周环反应是基态允许（激发态禁阻）。但要注意，异面（$4q+2$）组分和同面（$4r$）组分

不考虑在内。对于各种类型的周环反应，该规则可以更清楚地解释如下：

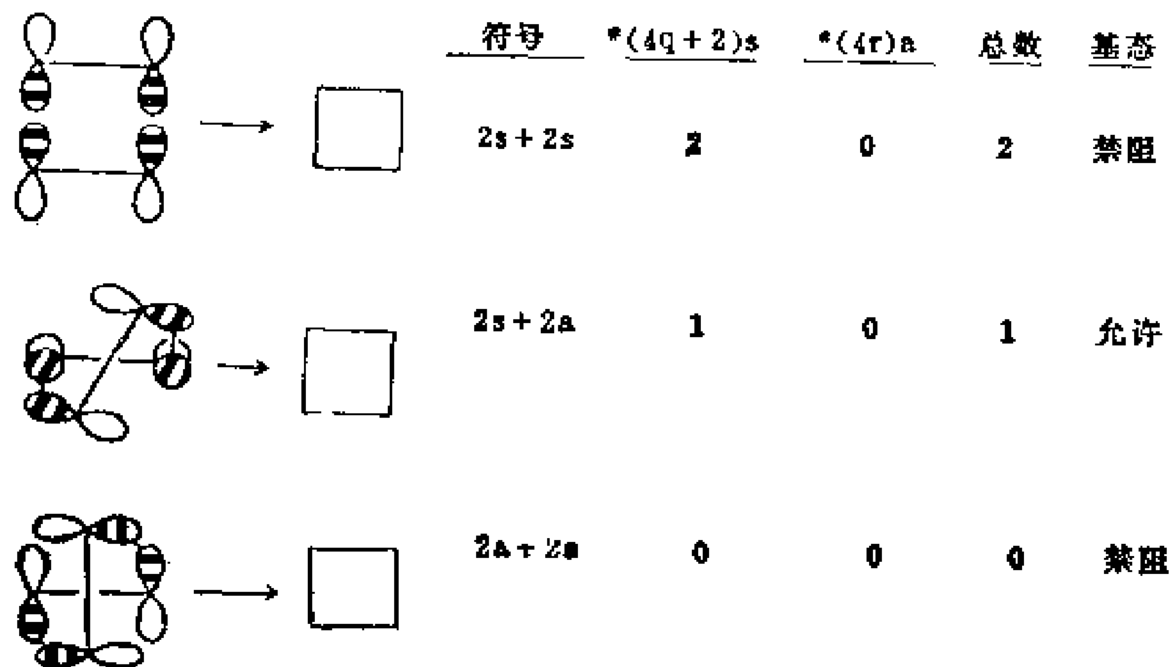
（a） **电环化过程**：这儿仅考虑一种反应组份。如果它含有 $(4q+2)$ 个 π 电子（2，6，10…），那么这个过程在基态是同面的（或对旋），在激发态是异面（或顺旋）。当体系有 $4r$ 个 π 电子（4，8，12…），则情况正好相反。

实例：下图（a）。



（a）

（b）环（合）加成





(c) **σ迁移**：这里，“迁移键”按异裂考虑，然后应用 Woodward-Hoffmann规则。

实例：下图(c)

	符号	$*(4q+2)s$	$*(4r)a$	总数	基态
D → D	[1s，3s]				
D^+		0	0	0	禁阻
或					
D^-		2	0	2	禁阻
D → D	[1s,3a]	0	1	1	允许
		或			
		1	0	1	允许

(a) 电环化过程 (b) 环合加成 (c) σ-迁移

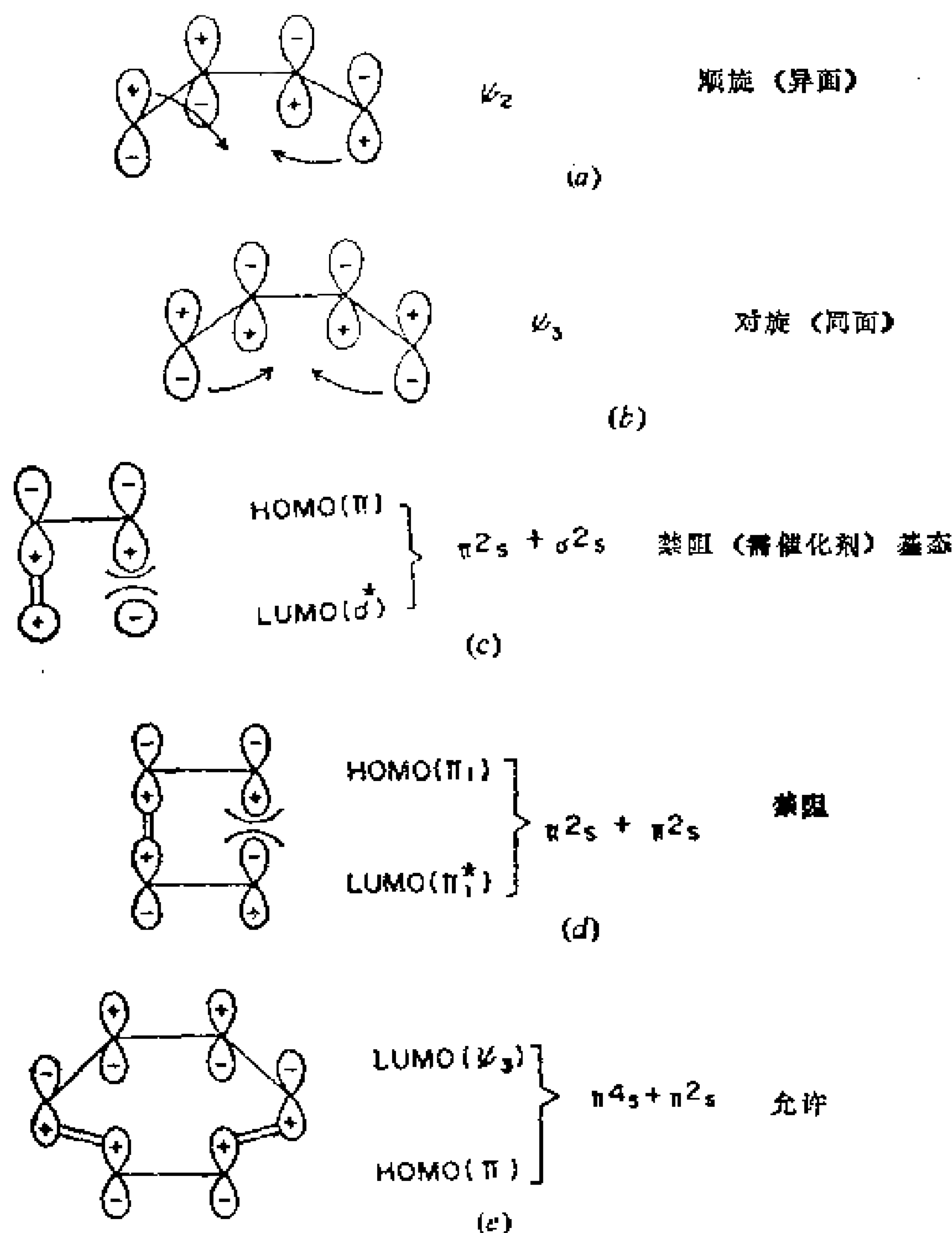
图10.114 Woodward-Hoffmann规则

10.115 前线轨道方法 Frontier-Orbital Approach

由K.Fukui提出的一种快速预言某一周环反应是否允许的方法。如果是单分子反应，则考察最高占有分子轨道(HOMO)的对称性；如果是双分子反应，则考察一分子的最高占有轨道(HOMO)及其配偶同伴的最低未占分子轨道（最低空轨道，LUMO）的对称性。

实例：丁二烯的HOMO是ψ_2。为了要在丁二烯两端形成σ键，前线轨道法预言需顺旋关环（下图*a*）

丁二烯的最低能量激发态的 HOMO 是ψ_3，它应对旋关环（下图*b*）。处理环加成反应时，应考查一个碎片（电子授体）HOMO的和另一碎片的LUMO（电子受体）。虽然电负性较大的碎片应是电子受体，但判断结果并不受其影响。



(a) 顺旋环化；(b) 对旋环化 (c) 乙烯氢化；(d) 乙烯二聚合 (e) Diels-Alder反应。

图10.115 用HOMO-LUMO规则的前线轨道法

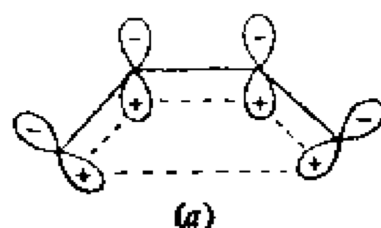
10.116 Hückel-Möbius(H-M)方法 Hückel-Möbius Approach

快速估计某一特定周环反应是否允许的另一种方法是考察

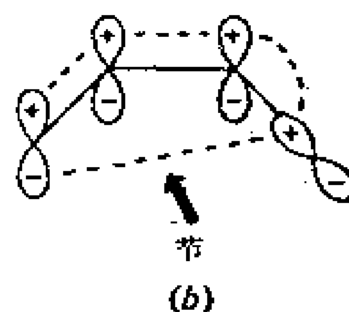
周环反应过渡的轨道环状排布。（由H.Zimmerman和M.J.S.Dewar提出的）。如果这种轨道环状排布在原子间没有节或者有偶数个节〔称为Hückel体系〕又含有 $4n+2$个电子，那末它就是稳定化的（因此反应是允许的）。另一方面，如果原子间有奇数个节〔称 Möbius体系〕，那末必须有$4n$个电子才是稳定化的。在估计这种排布是Hückel 体系还是 Möbius 体系时，穿过原子的节不计在内。

实例：

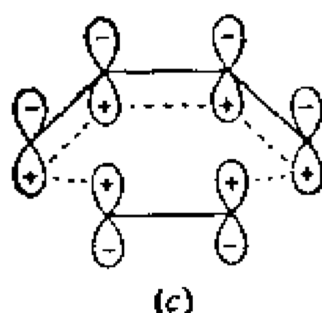
过　　程	表示过渡态的图	节数	体系	电子数	允许?
对旋开环或闭环	10.116*a*	0	Huckel	4	否
顺旋开环或闭环	10.116*b*	1	Mobius	4	可
$[4_s+2_s]$环合加成	10.116*c*	0	Huckel	6	可
$[2_s+2_s]$环合加成	10.116*d*	0	Huckel	4	否
$[1_s, 5_s]$σ-迁移	10.116*e*	1	Mobius	6	否



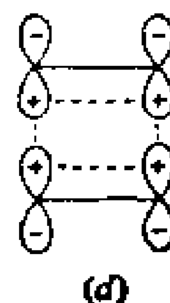
(*a*)



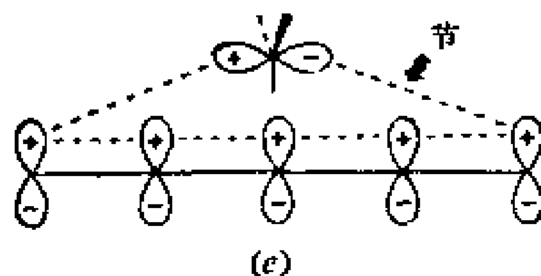
(*b*)



(*c*)



(*d*)



(*e*)

(a) 禁阻； (b) 允许； (c) 允许； (d) 禁阻； (e) 禁阻

图10.116 Hückel-Möbius规则的应用

中外人名对照表

Bredt, B. J.	布悦特
Claisen, L	克莱森
Cope, A. C	科普
Cram, D. J	克拉姆
Dewar, M. J. S	杜瓦
Fukui, K	福井谦一
Hoffmann, R	霍夫曼
Hofmann, A. W.	霍夫曼
Hückel, E	休克尔
Lewis, G. N.	路易斯
Markovnikov, V. W	马尔可夫尼可夫
Möbius, A	莫比乌斯
Meisenheimer, J.	默森海姆
Michael, A.	迈克尔
Saytzeff, A. M.	查依釆夫
Woodward, R. B	伍德华特
Zimmerman, H	齐默曼

第十一章　人名反应，类型反应及它们的历程

Name Reactions, Type Reactions, and Their Mechanistic Pathways

本 章 目 录

反应
11.39 Edman 降解
11.40 Elbs 反应
11.41 烯反应
11.42 Eschweiler-Clarke 反应
11.43 Etard反应
11.44 Favorsky重排
11.45 Fischer-Hepp重排
11.46 Fischer吲哚合成
11.47 Fischer酯化
11.48 Friedel-Crafts反应
11.49 Friedländer合成
11.50 Fries重排
11.51 Fujimoto-Belleau 反应
11.52 Gabriel 合成
11.53 Gattermann-Koch合成
11.54 Glaser 反应
11.55 Gomberg-Bachmann 合成
11.56 Grignard反应
11.57 Grob 裂解反应
11.58 Grundmann醛合成
11.59 Haller-Bauer反应
11.60 Hantzsch吡啶合成
11.61 Harries 臭氧化分解反应
11.62 Hell-Volhard-Zelinsky 反应
11.63 Hofmann 降解
11.64 Hofmann消除
11.65 Horner-Emmons反应
11.66 Houben-Hoesch反应
11.67 Hunsdiecker反应
11.68 硼氢化
11.69 Jacobsen反应
11.70 Japp-Klingemann 反应
11.71 Kiliani-Fischer 氰醇合成
11.72 Knorr-Paal合成
11.73 Knoevenagel反应
11.74 Koch-Haaf反应
11.75 Kochi反应
11.76 Kolbe 烃合成
11.77 Kostanecki反应
11.78 Kröhnke醛合成
11.79 Leuckart 反应
11.80 Lossen 重排
11.81 Madelung 吲哚合成
11.82 McFadden-Stevens反应
11.83 丙二酸酯合成
11.84 Mannich反应
11.85 Meerwein 芳基化反应
11.86 Meerwein-Ponndorf-Verley还原
11.87 Meyer-Schuster重排
11.88 Meyers醛合成
11.89 Michael 加成
11.90 Nenitzescu 吲哚合成
11.91 NIH位移
11.92 Oppenauer 氧化
11.93 Passerini 反应
11.94 Pechmann合成
11.95 Perkin-Markovnikov-Krestovnikov-Freund 合成
11.96 Perkin缩合
11.97 Pfitzner-Moffatt氧化

11.98 Pictet-Spengler 四氢异喹啉合成

11.99 片呐醇重排

11.100 Polonovski 反应

11.101 Pomeranz-Fritsch反应

11.102 Prévost反应

11.103 Prins反应

11.104 Pschorr合成

11.105 Ramberg-Backlund 反应

11.106 Reformatsky 反应

11.107 Reimer-Tiemann反应

11.108 Reissert反应

11.109 Ritter反应

11.110 Rosenmund 还原

11.111 Robinson 增环反应

11.112 Rupe 重排

11.113 Sandmeyer 反应

11.114 Sanger N-端氨基酸残基的鉴定

11.115 Schiemann 反应

11.116 Schmidt降解

11.117 Schotten-Baumann 方法

11.118 Skraup合成

11.119 Simmons-Smith反应

11.120 Simonis反应

11.121 Sommelet醛合成

11.122 Sommelet重排

11.123 Sonn-Müller醛合成

11.124 Stephen 醛合成

11.125 Stevens重排

11.126 Stobbe缩合

11.127 Strecker 氨基酸合成

11.128 Teuber反应

11.129 Thiele反应

11.130 Thorpe-Ziegler环合

11.131 Tiemann重排

11.132 Tishenko反应

11.133 Ullmann 反应

11.134 Vilsmeier反应

11.135 Wagner-Meerwein-Whitmore重排

11.136 Wallach重排

11.137 Willgerodt-Kindler 反应

11.138 Williamson醚合成

11.139 Wittig重排

11.140 Wittig反应

11.141 Wohl-Ziegler溴化

11.142 Wolff重排

11.143 Wolff-Kishner还原

11.144 Woodward羟基化

11.145 Wurtz偶合反应

11.146 Wurtz-Fittig反应

11.147 芳香硝基化合物的Zinin还原

11.148 Barton反应

11.149 Hofmann-Löffler-Freytag反应

11.150 Norrish I 型裂解

11.151 Norrish II 型裂解

11.152 Paterno-Büchi反应

11.153 光加成

11.154 光环加成

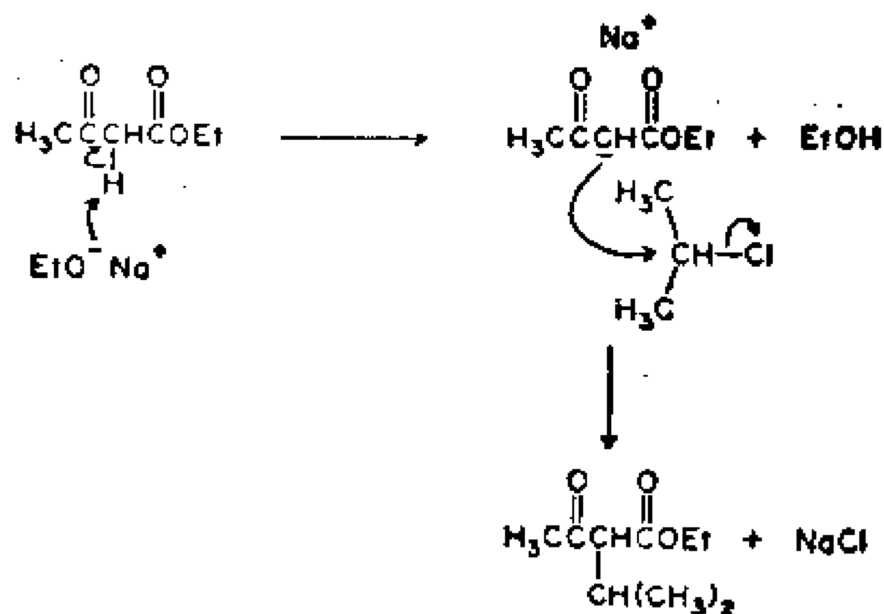
11.155 光消除

为了方便起见，大量的、用于合成的有机反应是以它们的发明者或研究者来命名的（研究者指的是在使用这些反应或是在确定它们的应用范围等方面做出贡献的人）。这样就将人名与反应名称统一起来。一般地说，在反应之间没有什么特定关系，总称之为“人名”反应。另外还有大量的类型反应，每一个反应原来是用于合成某个化合物。以后，其过程被推广到合成相关的一些化合物。于是就常常以开始合成的目的物的名称来命名类型反应。

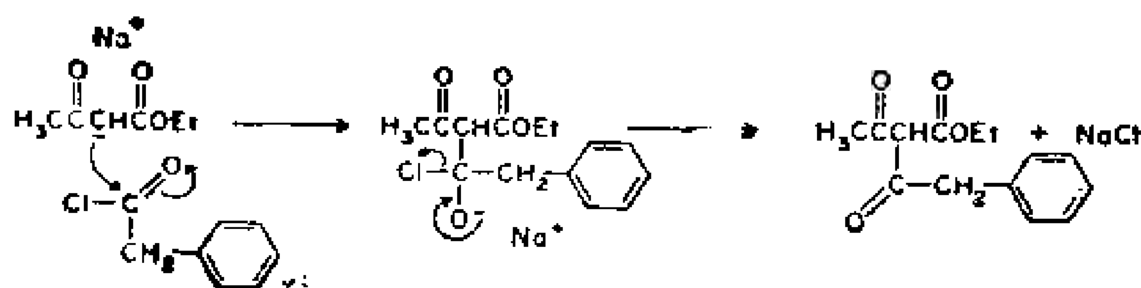
本章列举的人名反应中，有些现在已不再沿用其旧名了。主要原因是现代教学一般倾向于将记忆活动减少到最低量，而代之以着重推理归纳、总结的方法。然而，应该说保留原名还是有一定的便利。无论如何命名，详细阐述这些反应进行的途径，可提供用现代电子移动图形（见 10.01）表示各种各样反应的机会。另一方面精读这些内容将使读者熟悉有机化学词汇中非常重要的这一部分，从而认识到历史资料的运用是合理的。描述许多反应的进行途径时，集中点是以电子活动的方式表示键的形成及破裂过程，但不能把途径认作为“机理”两字的真正意义。此外，本章中的反应不是按类型编排，而是简单地根据字母顺序排列起来的。

11.01 乙酰乙酸酯合成 Acetoacetic Ester Synthesis

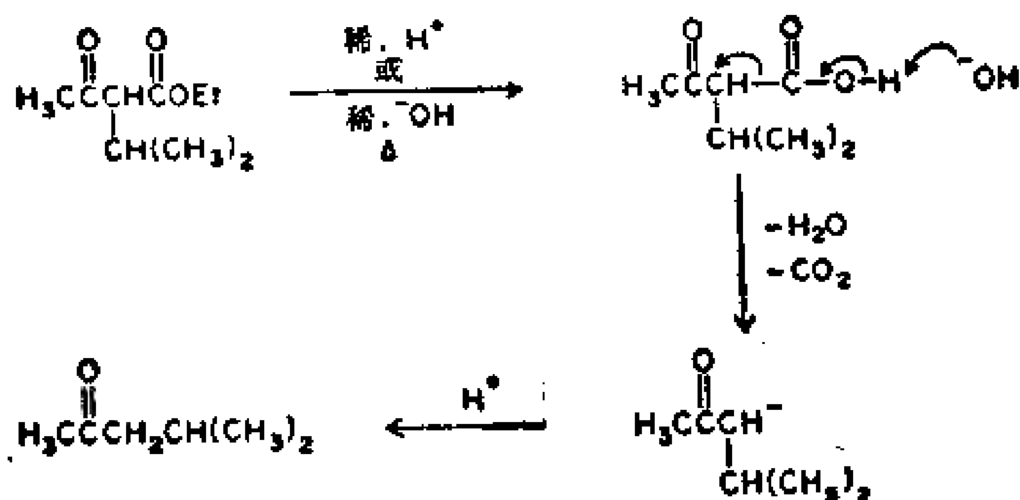
乙酰乙酸酯类在碱性催化下的烷基化或酰基化，烷基化产物经脱羧基合成酮类或经脱酰基合成羧酸类，非常重要。


Na⁺
H₃CCCHCOEt
EtO⁻ Na⁺
H₃CCCHCOEt + EtOH
H₃C
CH—Cl
H₃C
H₃CCCHCOEt + NaCl
CH(CH₃)₂

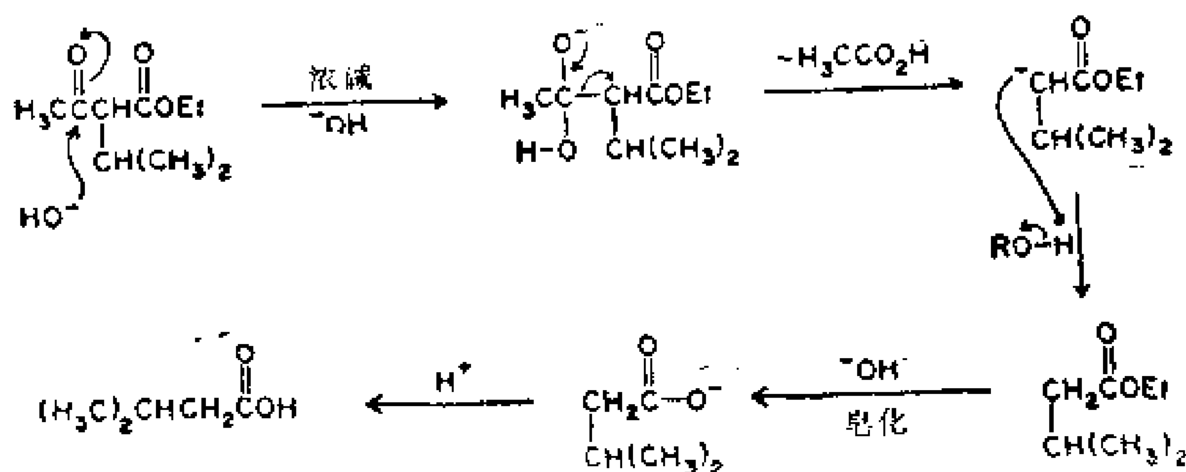
(a)


Na⁺
H₃CCCHCOEt
Cl—C
CH₂
Na⁺
H₃CCCHCOEt + NaCl
C—CH₂

(b)


H₃CCCHCOEt
CH(CH₃)₂
稀. H⁺
或
稀. ⁻OH
Δ
H₃CCCH—C—O—H ⁻OH
CH(CH₃)₂
-H₂O
-CO₂
H₃CCCH⁻
CH(CH₃)₂
H⁺
H₃CCCH₂CH(CH₃)₂

(c)



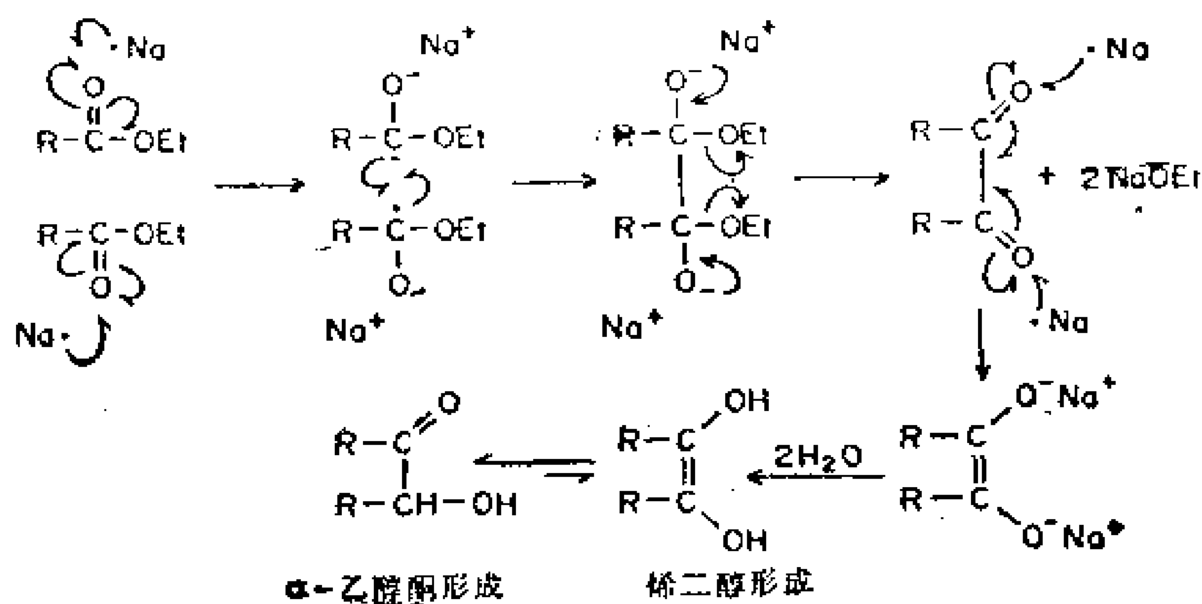
(*d*)

(*a*)烷基化　(*b*) 酰基化　(c) 酮的合成　(*d*) 羧酸的合成

图11.01　乙酰乙酸酯合成

11.02　酮醇缩合　Acyloin Condensation

在钠的促进作用下，两摩尔酯的分子间缩合或一分子的二



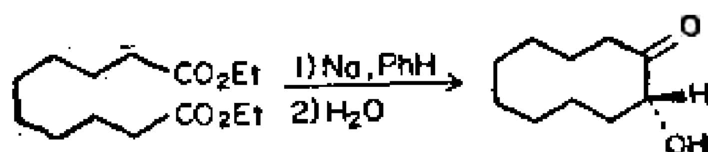
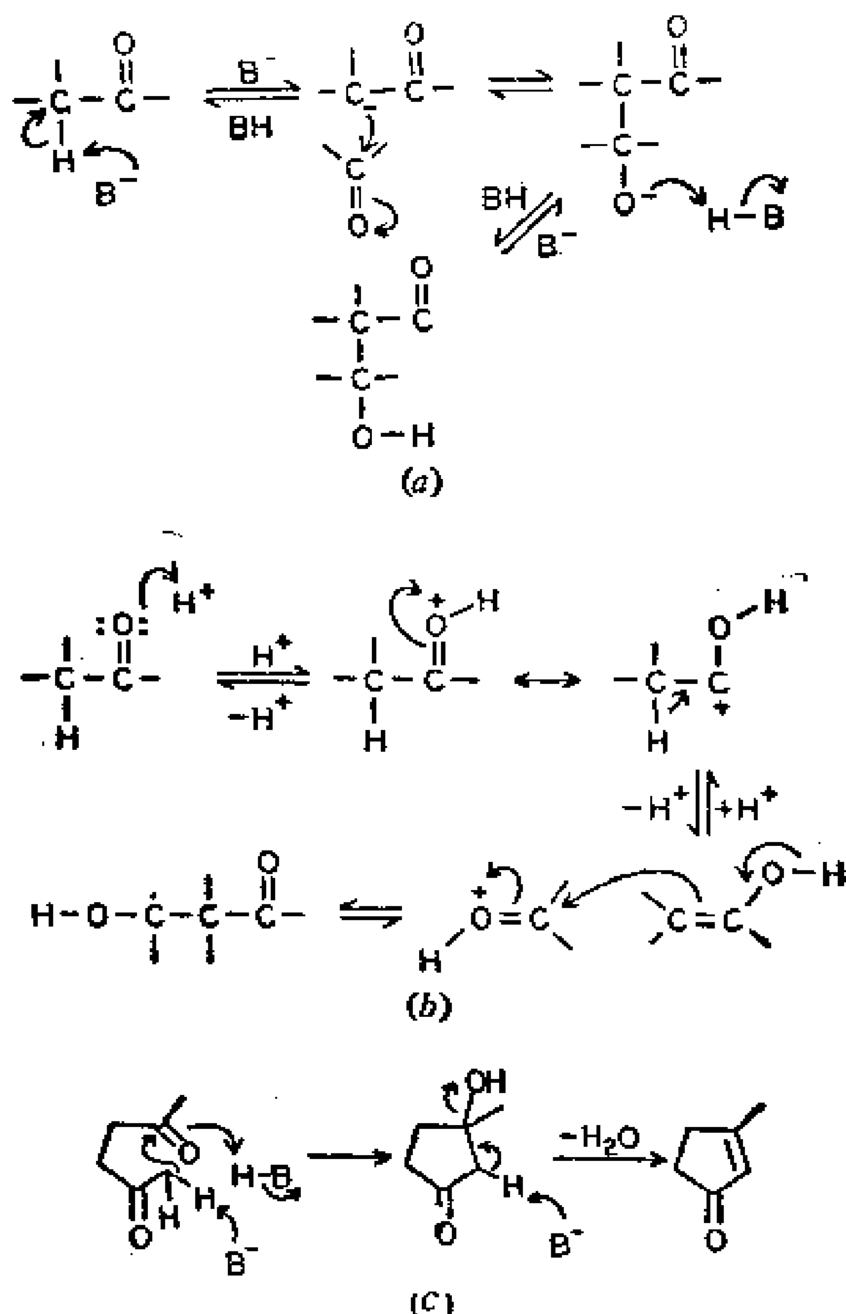


图11.02　酮醇缩合

酯的分子内缩合，生成环羟酮，后者在制备中环化合物上特别有用。

11.03 醇醛缩合 Aldol Condensation

两摩尔的醛或酮、一摩尔的二醛或二酮通过生成β-醇醛（酮）的缩合反应。两摩尔的乙醛缩合生成醇醛系列中的第一个化合物，叫做β-丁醇醛，$CH_3CH(OH)CH_2CHO$。醇醛（酮）缩合可以被酸或碱催化。它们都是可逆的，其逆反应叫做逆醇醛



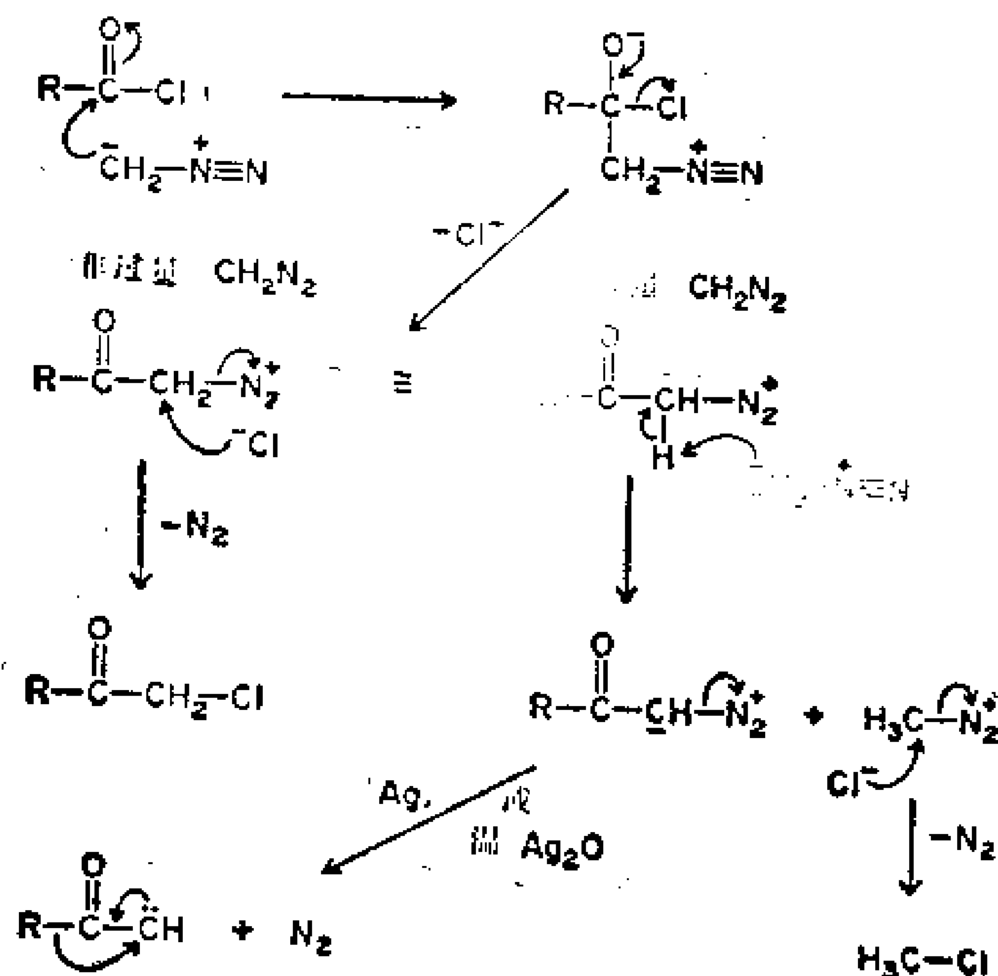
(a) 碱催化 (b) 酸催化 (c) 环醇酮
图11.03 醇醛缩合

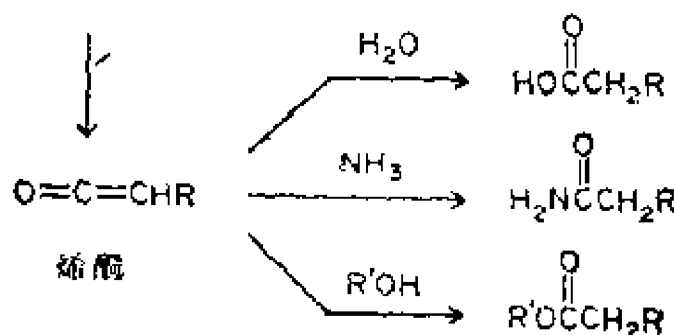
（酮）缩合。虽然在反应上酮比醛慢些，但二酮却能很快地反应得到环醇酮。醇醛（酮）类均易脱水。

11.04 Arndt-Eistert 反应 Arndt-Eistert Reaction

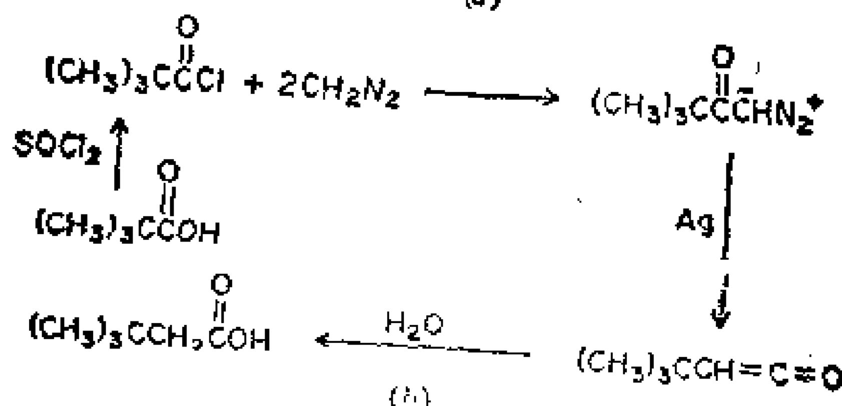
〔L.Wolff, *Ann*, 394,25(1912); F.Arndt and B.Eistert, *Ber*., 68,200(1935).〕

以重氮甲烷处理，将羧酸通常经过它的酰氯转变成高一级同系物。合成中的一个中间体是重氮酮，在胶体银处理下发生Wolff重排（见11.142）转变为烯酮。此重排可以在水、胺（三级胺除外）或醇中发生，分别得到酸、酰胺或酯。由下图可见，需要两摩尔重氮甲烷生成重氮酮。例如，2,2-二甲基丙酸转变到它的同系物。





(a)



(b)

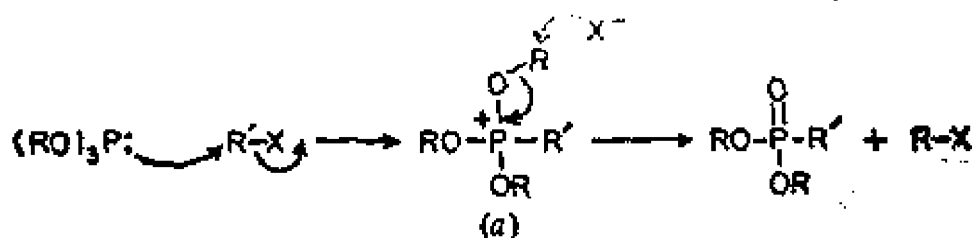
(a)一般图示　(b) 2,2-二甲基丙酸的同系物化

图11.04　Arndt-Eistert合成

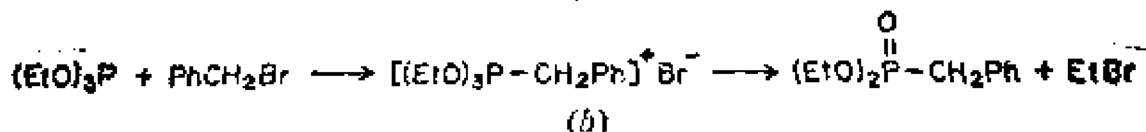
11.05　Arbuzov反应　Arbuzov Reaction

〔A. Michaelis and R. Kaehne, *Ber.*, 31, 1048 (1898); A.E. Arbuzov; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 38, 687 (1906).〕

Arbuzov反应又称Michaelis-Arbuzov反应。指从三烷基亚磷酸酯和卤代烃制备烷基膦酸二酚。如二乙基苄基膦酸酯的制备，其中间体鏻盐一般不稳定，也不被分离出来。



(a)



(b)

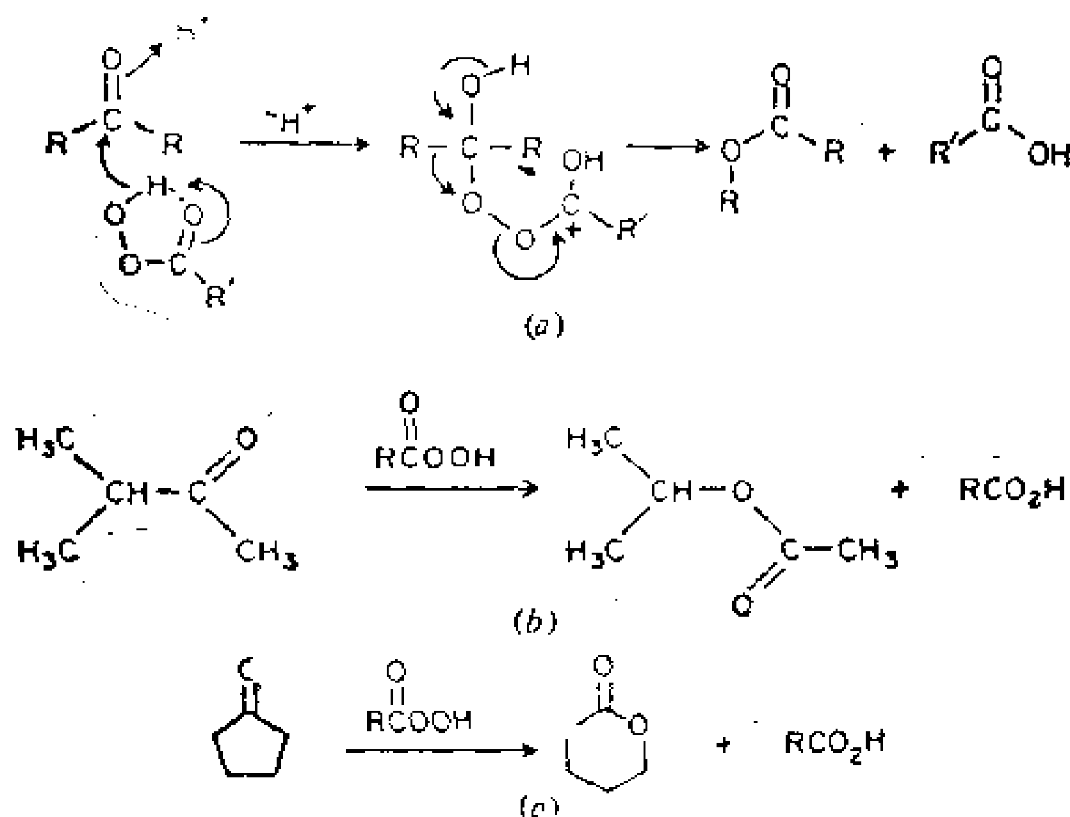
(a)　一般图示　(b) 二乙基苄基膦酸酯的合成

图11.05　Arbuzov反应

11.06 Baeyer-Villiger氧化 Baeyer-Villiger Oxidation

〔A. von Baeyer and V. Villiger, *Ber*, 32, 3625(1899)〕

酮被过酸氧化生成酯的反应。当不止有一种重排可能性时，基团的迁移倾向决定着哪个基团优先迁移。异丙基甲基酮可转变为乙酸异丙酯。环酮，如环戊酮氧化时，可生成内酯。



(a)一般图示 (b)异丙基乙酸酯的合成 (c)环酮转变为内酯

图11.06 Baeyer-Villiger氧化

11.07 Bamford-Stevens反应 Bamford-Stevens Reaction

〔W.R. Bamford and T.S.Stevens, *J.Chem. Soc*, 4735(1952).〕

在碱性条件下，脂肪酮的对-甲苯磺酰腙热分解得到烯烃和环烷烃的反应。在非质子性溶剂中，按卡宾机理进行；在质子性溶剂中则按正碳离子机理进行。

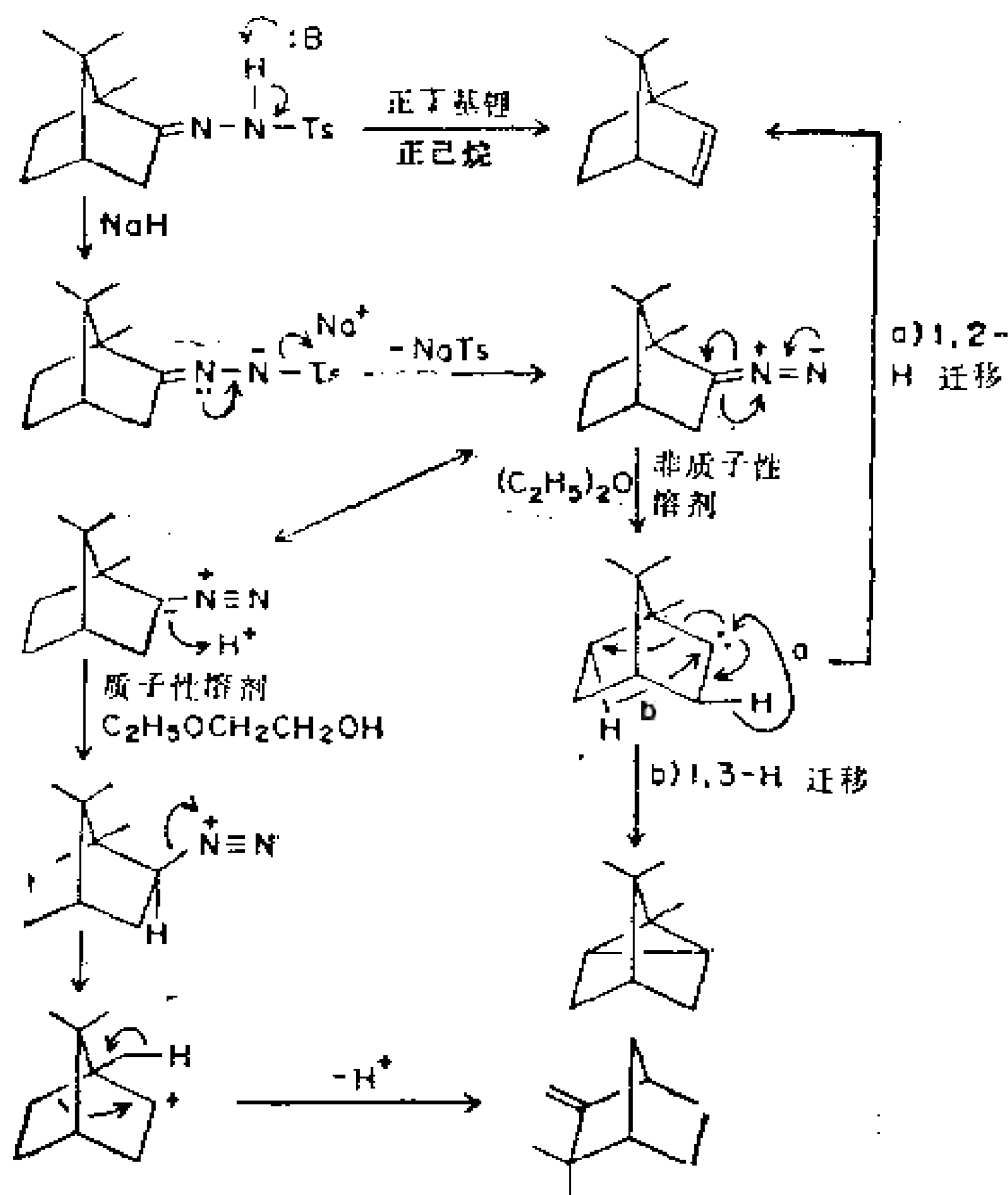


图11.07　Bamford-Stevens反应

11.08　Barbier-Wieland降解 Barbier-Wieland Degradation

(H. Wieland, *Ber.*, 45, 484(1912); P. Barbier and R. Loquin, *Compt. Rend.*, 156, 1445(1913).)

除掉酯分子中一个α-亚甲基得到低一级同系物的反应。此降解包括四步过程。

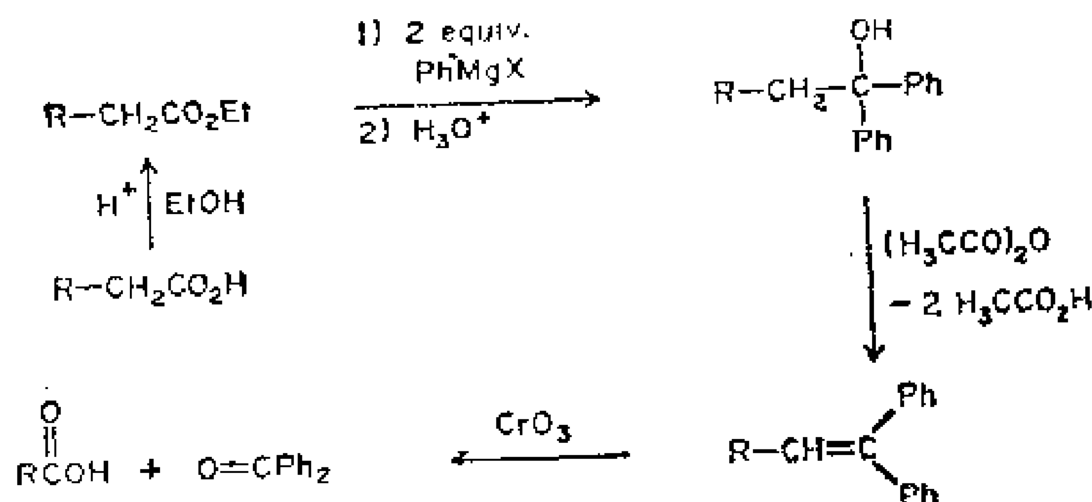


图11.08 Barbier-Wieland降解

11.09 Bart反应Bart Reaction

〔H. Bart, *Ger. Patent* 250264(1910)。〕

在铜或银的存在下，以碱金属亚砷酸盐处理芳胺，通过它的重氮盐使之转变为胂酸的反应。

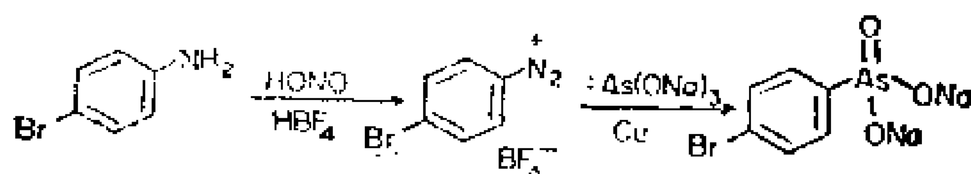
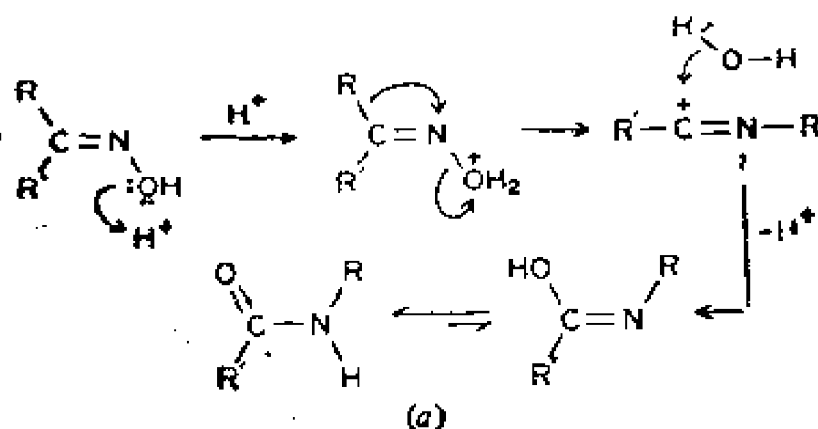


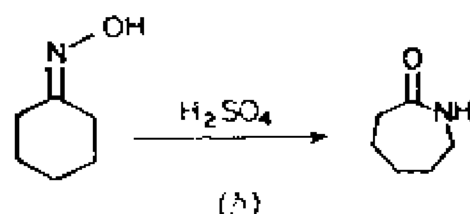
图11.09 Bart反应

11.10 Beckmann 重排 Beckmann Rearrangement

〔E. Beckmann, *Ber.*, 19,988(1886).〕

酮肟的酸催化（质子酸或Lewis酸）重排生成取代酰胺的反应。与离核试剂成反式的基团发生迁移。工业上重要的6-已内酰胺（一种尼龙单体）是从环已酮肟通过此途径制备的。



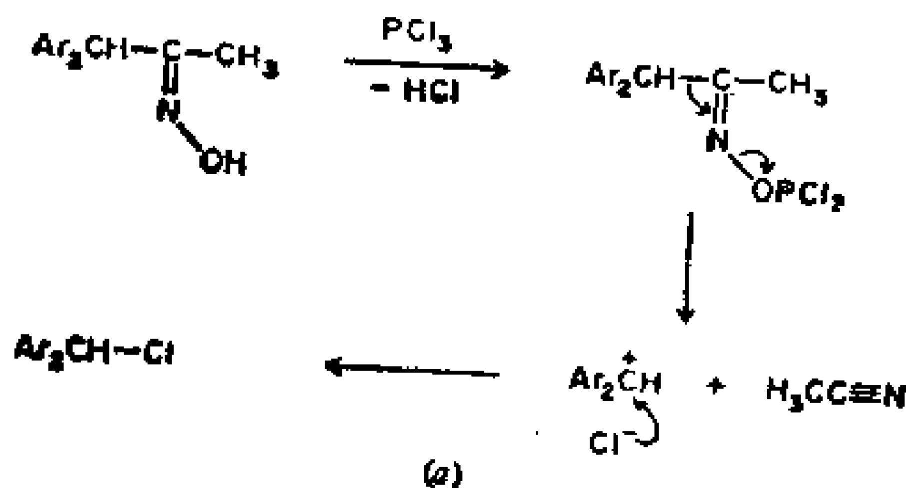


(a) 一般图示 (b) 6-己内酰胺合成

图11.10 Beckmann重排

11.11 Beckmann重排(反常的) Beckmann Rearrangement, Abnormal

酮肟的酸催化裂解成腈类，而不是一般的酰胺进行Beckmann重排。当酮肟分解形成一个稳定的正碳离子时才能发生，又叫做反常的（次级）Beckmann重排(见11.80 Lossen重排和11.109 Ritter重排)。



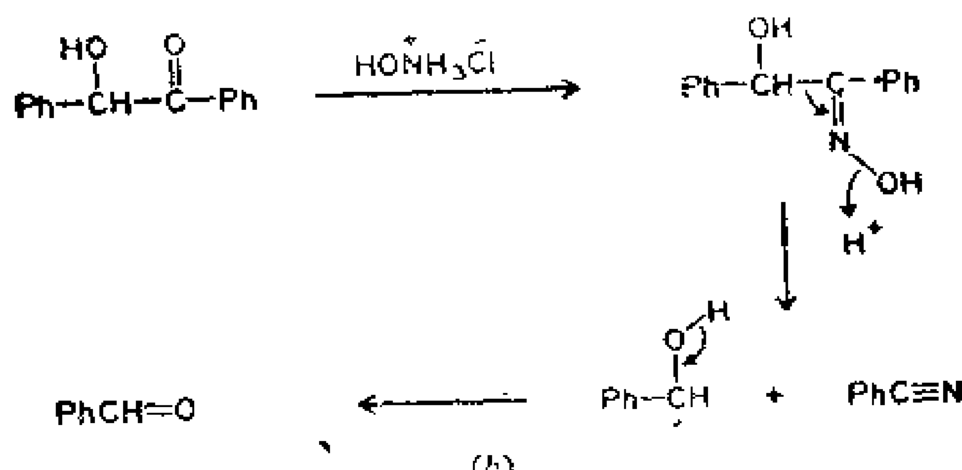


图11.11 反常的Beckmann重排

11.12 联苯胺重排 Benzidine Rearrangement

氢化偶氮苯类的酸催化重排为4,4'-二氨基联苯类的反应。如果一个取代基占据氢化偶氮苯的对位，得到的产物是对-氨基二苯胺，$P—NH_2—C_6H_4NH—C_6H_4R$，称为半联胺重排。

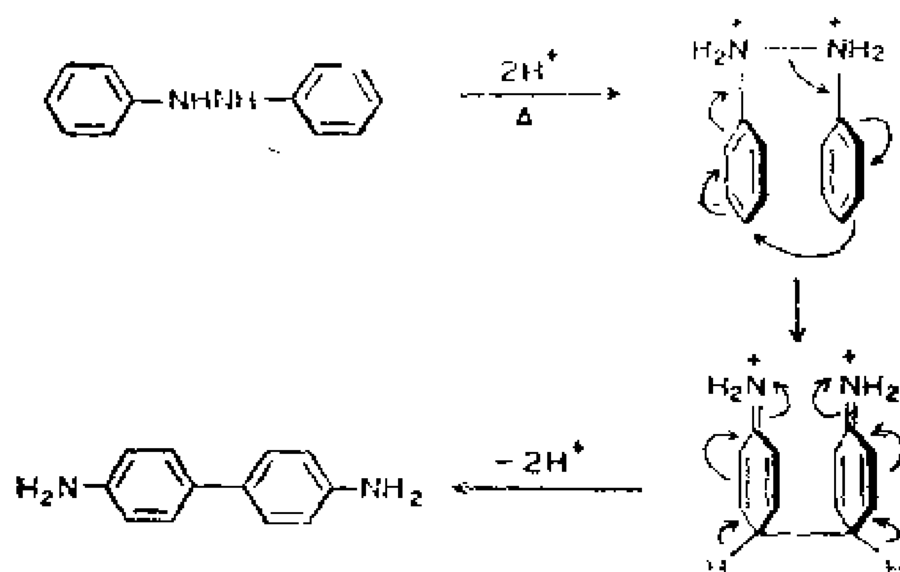
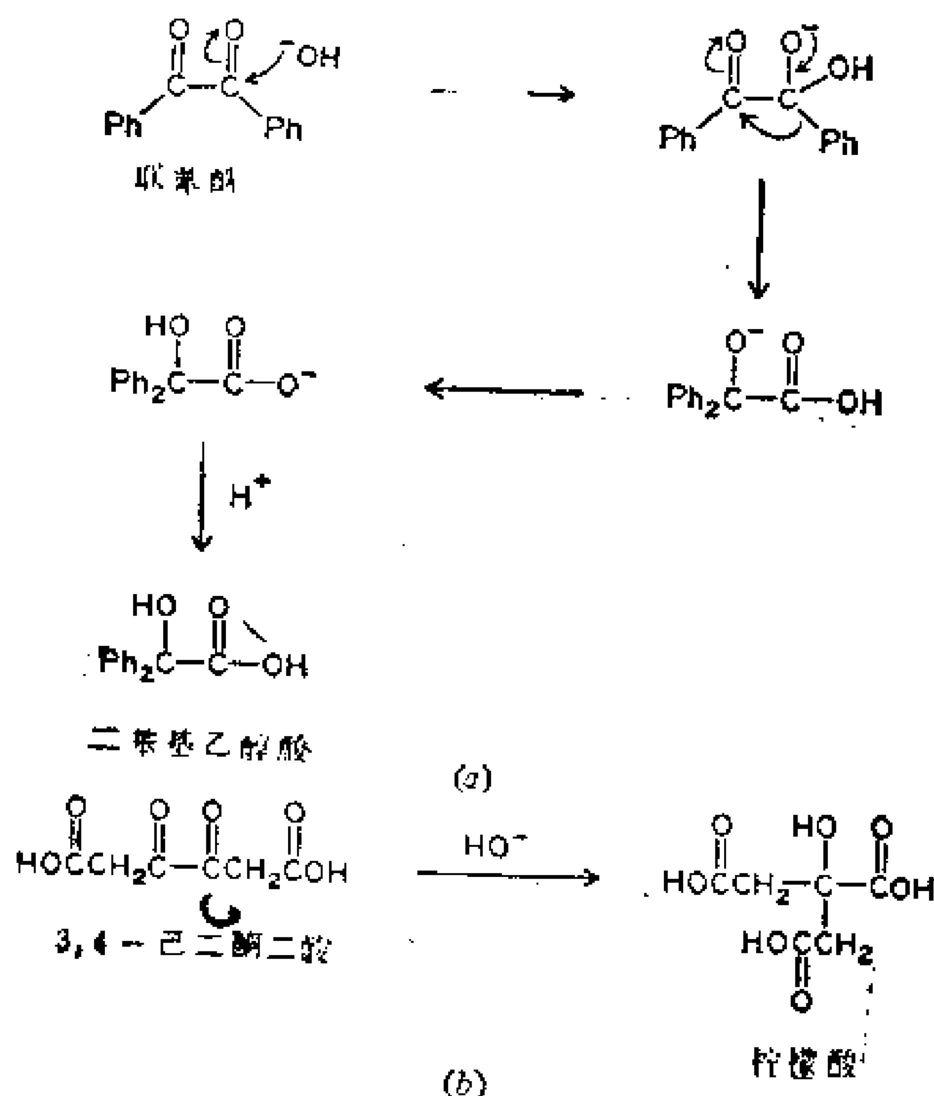


图11.12 联苯胺重排

11.13 二苯基乙醇酸重排 Benzilic Acid Rearrangement

联苯酰的碱催化重排，得到二苯基乙醇酸的反应。该反应一般不适合于含 α-亚甲基的1,2-二酮，原因是存在相竞争的醇醛缩合反应。然而从3,4-己二酮二酸合成柠檬酸却是一个例外。



(a) 二苯基乙醇酸合成　(b) 柠檬酸重排

图11.13　二苯基乙醇酸重排

11.14　安息香缩合　Benzoin Condensation

氰离子催化使芳醛分子间缩合生成醇酮的反应。苯甲醛缩合的产物是安息香。

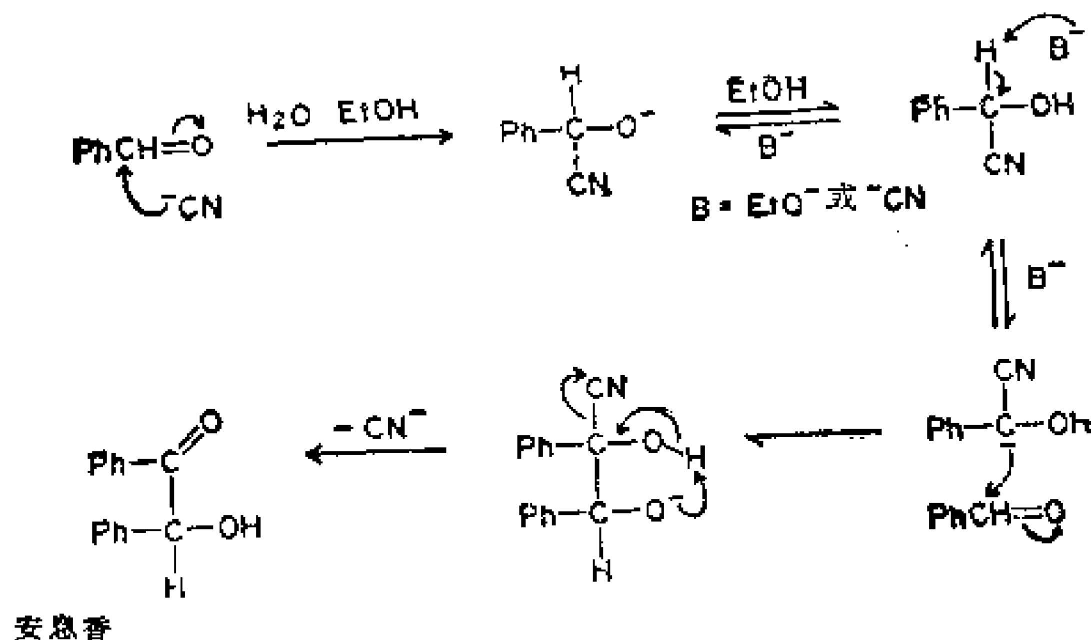


图11.14 安息香缩合

11.15 Bischler-Napieralski 合成 Bischler-Napieralski Synthesis

〔A. Bischler and B. Napieralski, *Ber.*, 26,1903 (1893).〕

N-酰基-β-苯胺通过两步反应转变为1-取代异喹啉类化合物。

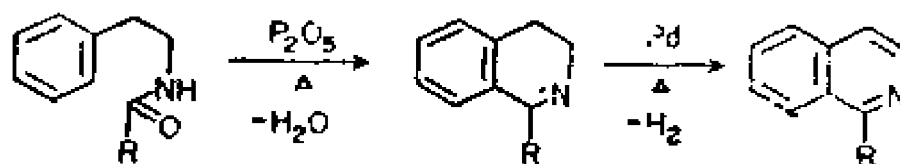
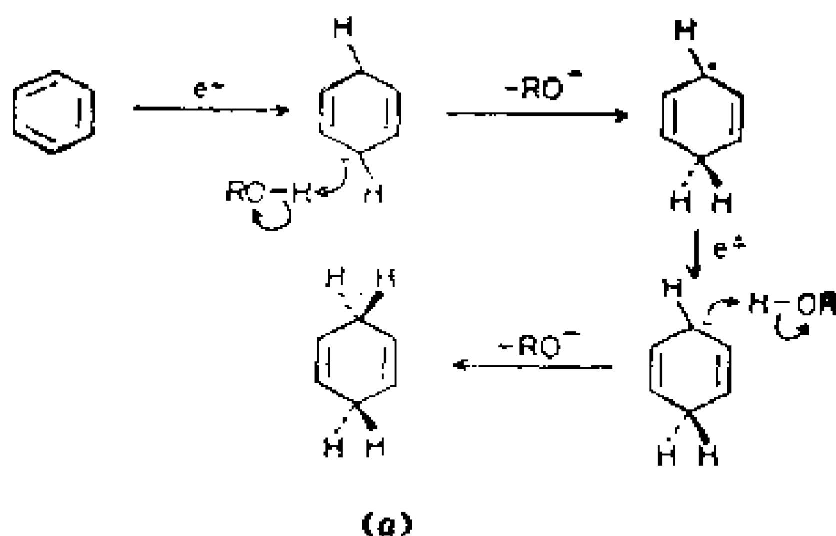


图11.15 Bischler-Napieralski合成

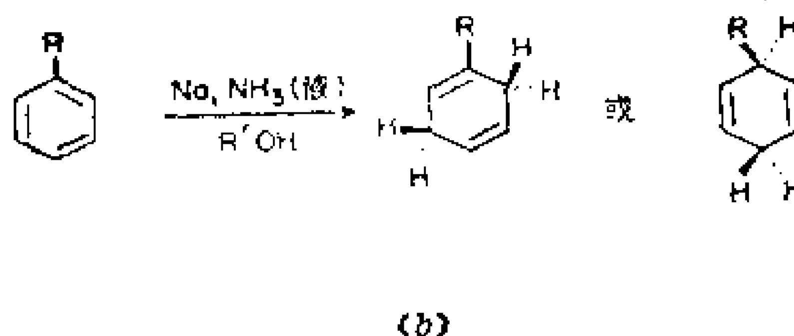
11.16 Birch还原 Birch Reduction

〔A.J. Birch, *J. Chem Soc*, 430(1944).〕

以碱金属的液氨溶液为还原剂，使芳香环进行二电子还原的反应。该反应的中间体为负离子基。假如用的是取代芳香化合物，就可得到几种异构体的混合物，其组成取决于取代基的性质。



(a)



(b)

优势异构体　R=供电子基　R=吸电子基

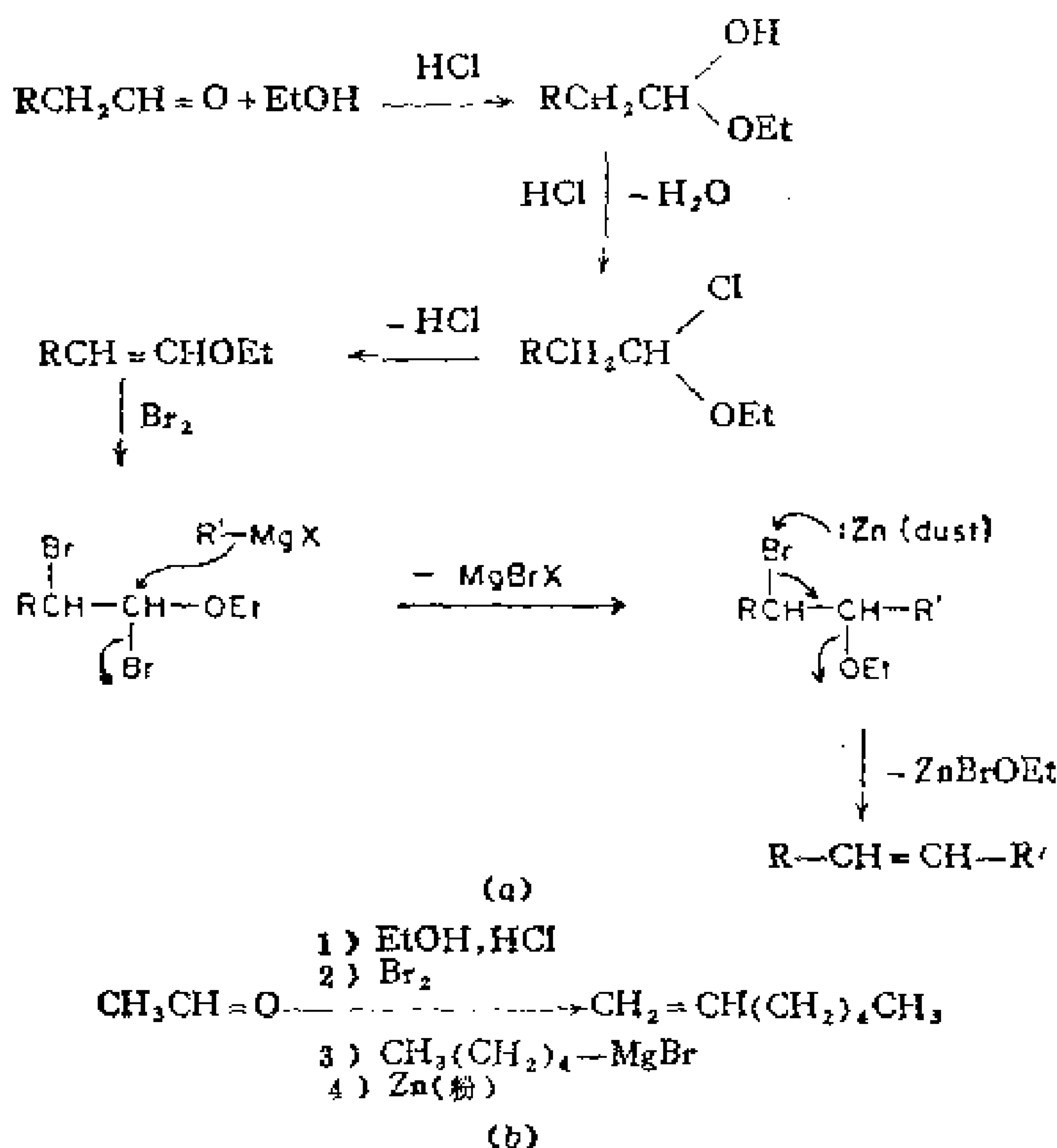
(a) 未取代芳环的还原　(b) 取代芳环的还原

图11.16　Birch还原

11.17　Boord烯合成　Boord Olefin Synthesis

〔L. C. Swallen and C.E. Boord, *J. Am Chem Soc.*, 52,651(1930).〕

包括醛和格氏试剂作用的一个通用的区域专一的烯烃多步合成。如乙醛和溴化正戊基镁生成1-庚烯。



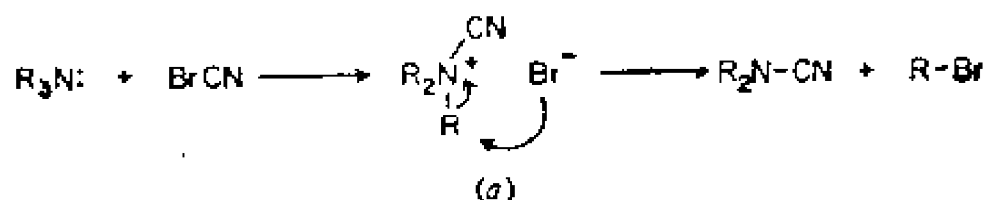
(a) 一般图示 (b) 1-庚烯的合成

图11.17 Boord烯合成

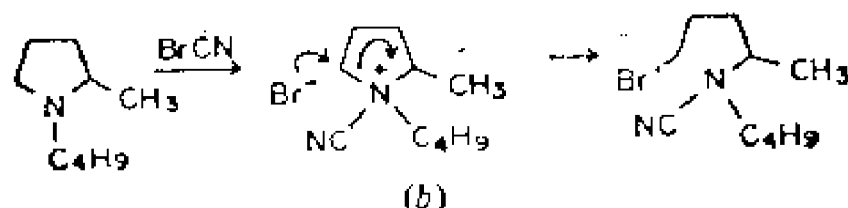
11.18 von Braun 降解 von Braun Degradation

〔J. von Braun, *Ber.*, 33, 1438, 2734(1900).〕

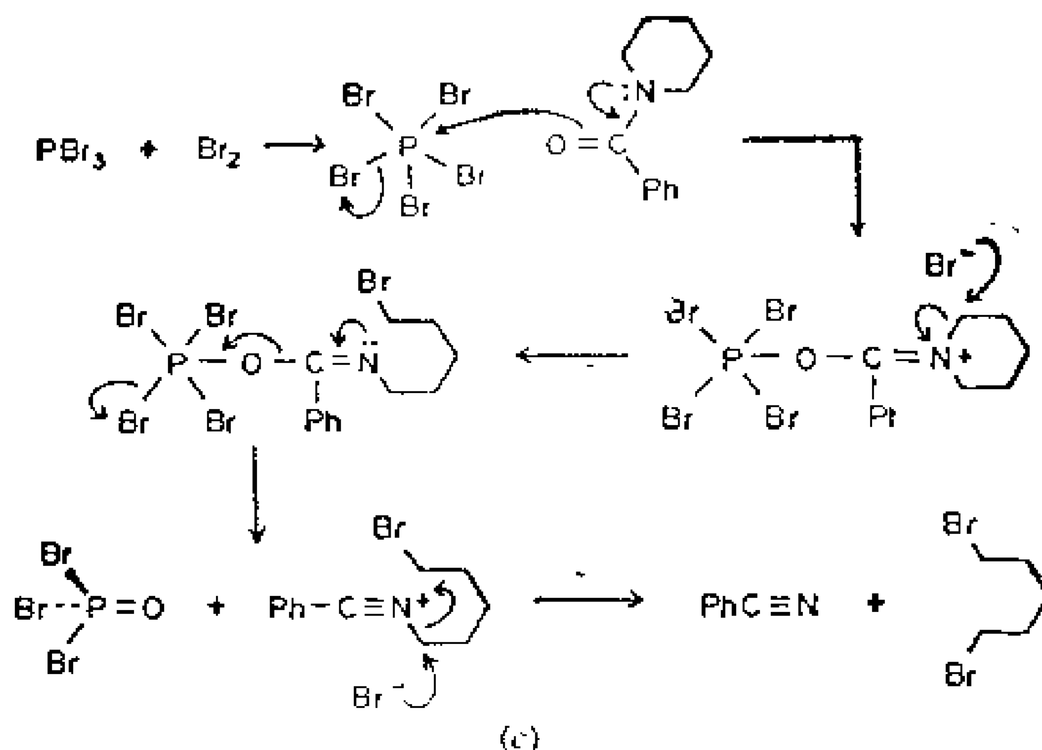
用氰化溴中的-CN 置换叔胺中的一个 R-基，得到溴代烷和一个 N,N-二取代氨腈的反应。以环胺进行反应得到非环氨腈。其改进实例是以 N-酰基环胺与PX_5反应，用于合成 α,ω-二卤烷烃。



(a)



(b)



(c)

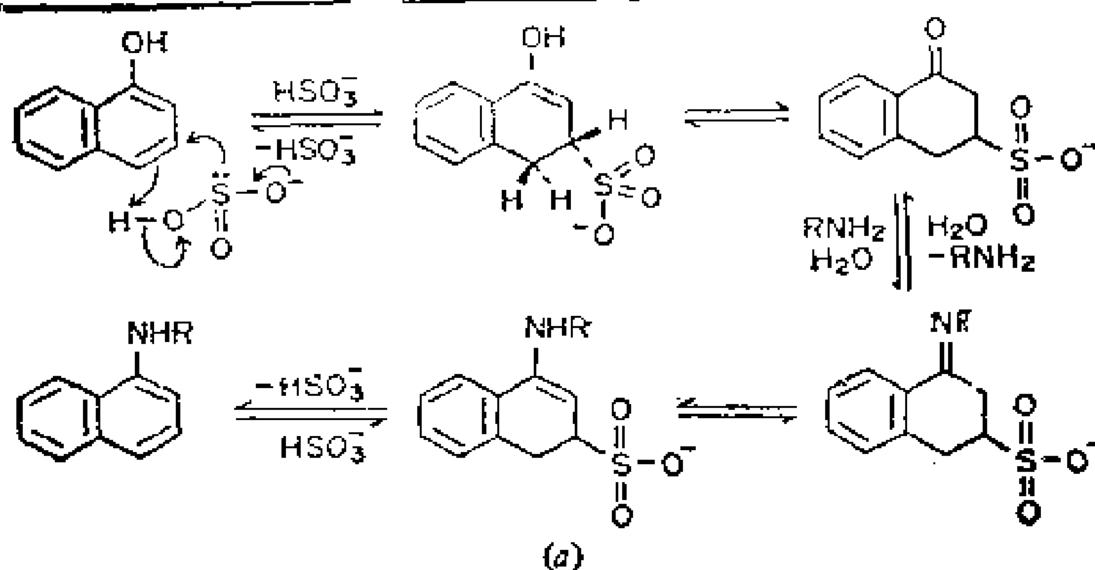
(a) 一般图示　(b) 环胺的反应　(c) 二卤代烷的合成

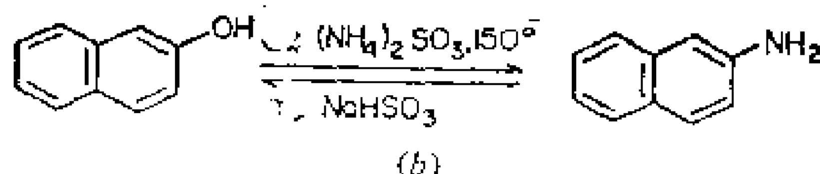
图11.18　von Braun降解

11.19　Bucherer反应 Bucherer Reaction

〔H.T. Bucherer, *J. Prakt.chem*, 〔2〕69,49(1904).〕

萘酚和萘胺的相互转变反应。α-萘酚在封管内与亚硫酸铵的水溶液一起加热，可转变为α-萘胺。将-萘胺与亚硫酸氢钠加热则发生逆反应。





(a) 萘酚和萘胺的互相转变　(b) 在特殊反应条件下的互相转变

图11.19 Bucherer反应

11.20 Cannizzaro 反应 Cannizzaro Reaction

〔S. Cannizzaro, *Ann*, 88, 129(1853).〕

两摩尔醛的碱催化歧化反应得到一摩尔醇和一摩尔酸（或

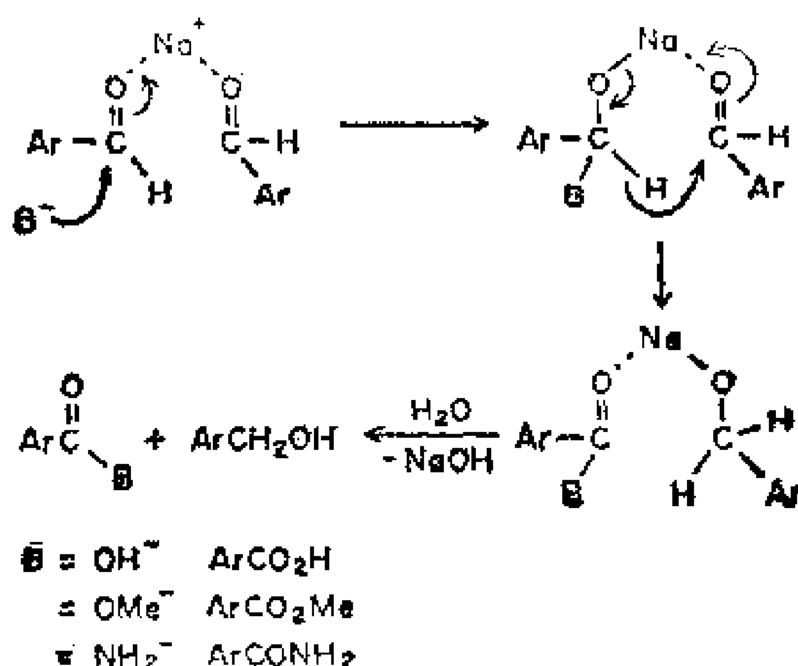


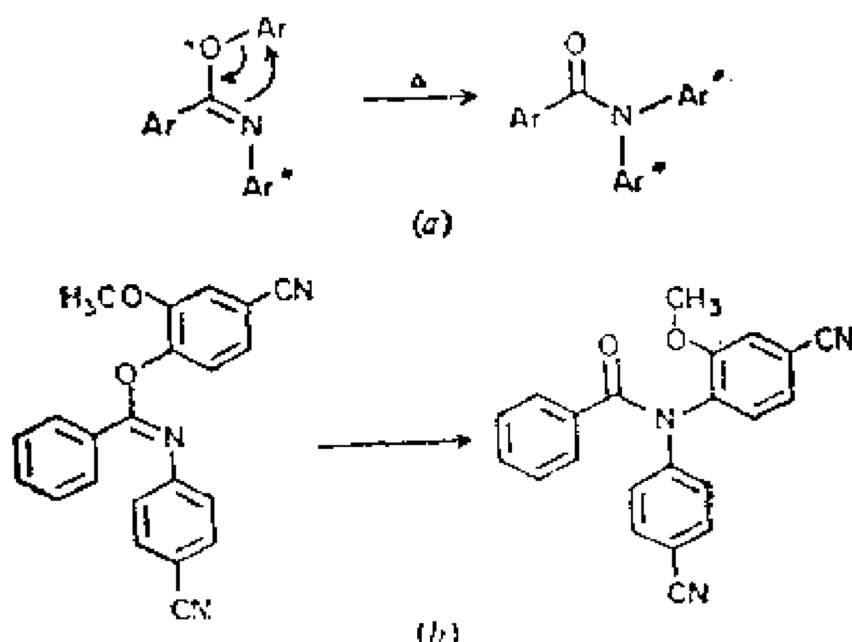
图11.20 Cannizzaro反应

其衍生物）。该反应取决于碱的性质。如果醛中有α-活泼氢，将会发生竞争反应（醇醛缩合），因此该反应在很大程度上局限于芳醛和羰基与叔碳原子相连的脂肪醛（见11.132）。

11.21 Chapman 重排 Chapman Rearrangement

〔A.W. Chapman, *J. Chem. Soc.*, 127, 1992 (1925).〕

N,O- 二芳基亚氨苯甲酸酯热解得到 N,N -二芳基苯甲酰胺的反应。



(a)一般图示　(b) 取代的芳基化合物的反应。

图11.21　Chapman重排

11.22 Chichibabin反应　Chichibabin Reaction

〔A.E. Chichibabin and O.A. Zeide, *J. Russ. Phys. Chem Soc.*, 46,1216(1914).〕

吡啶环被氨基负离子的氨化反应。该亲核取代如果邻位受阻，反应在对位发生。

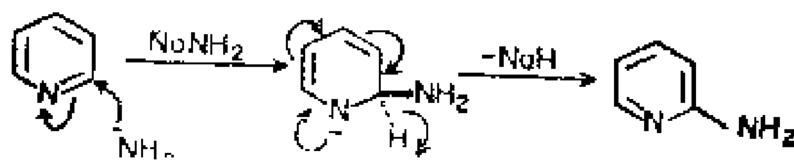


图11.22　Chichibabin反应

11.23 Chugaev反应 Chugaev Reaction

〔L. Chugaev, *Ber.*, 32,3332(1899).〕

原酸酯热解以合成烯烃的反应。这类原酸酯极易从伯醇制得。它通过顺式消除得到烯烃。

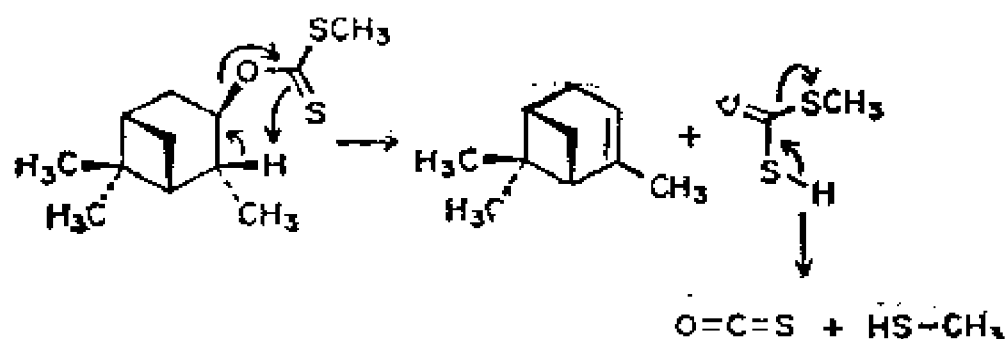
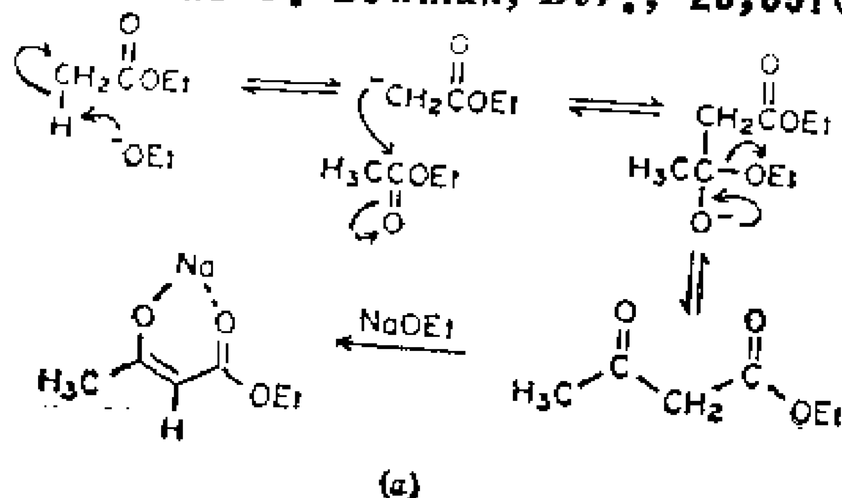
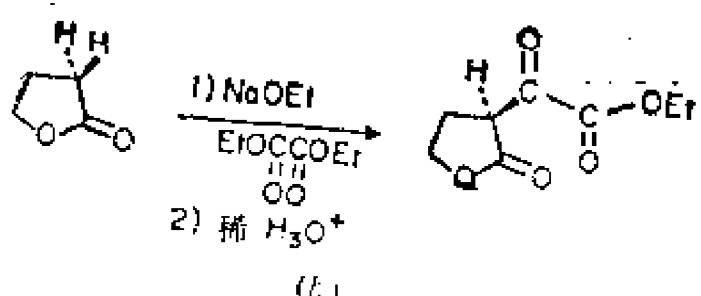


图11.23 Chugaev反应

11.24 Claisen 缩合 Claisen Condensation

〔L. Claisen and O. Lowman, *Ber.*, 20,651(1887).〕





(a) 乙酰乙酸乙酯的合成 (b) 一个环酯和一个链状酯反应

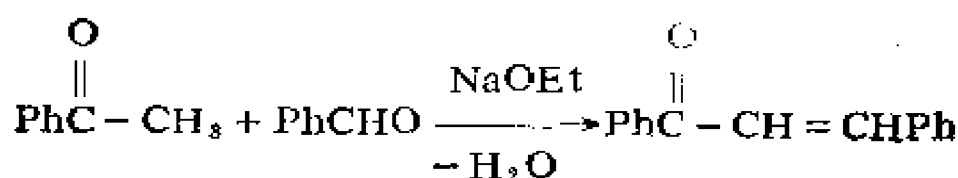
图11.24 Claisen缩合

在碱的催化作用下，两分子酯缩合而生成β-酮酸酯的反应。如以乙酸乙酯反应能得到乙酰乙酸乙酯。如果用两种不同的酯，就可能有四种产物。但如两酯之一无α-活泼氢时，常常能得到高产率的单-β-酮酸酯。

11.25 Claisen-Schmidt 缩合 Claisen-Schmidt Condensation

〔L. Claisen and A. Claparede, *Ber*., 14,2460 (1881); J.G.Schmidt, *Ber*., 14, 1459(1881).〕

不含α-氢的醛与含α-氢的醛（或酮）的碱催化缩合生成α，β-不饱和羰基化合物的反应。这个反应实际上是缩合后再脱水的过程。



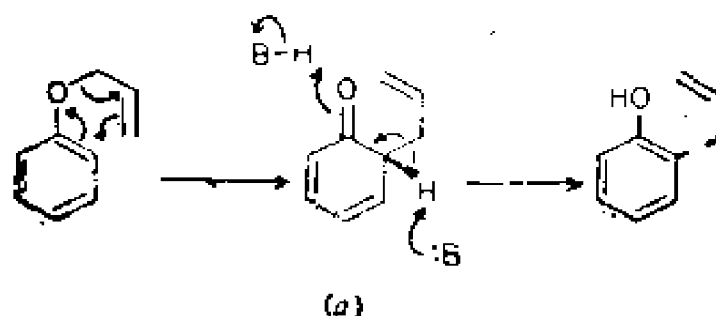
$$PhC(=O)-CH_3 + PhCHO \xrightarrow[-H_2O]{NaOEt} PhC(=O)-CH=CHPh$$

图11.25 Claisen Schmidt缩合

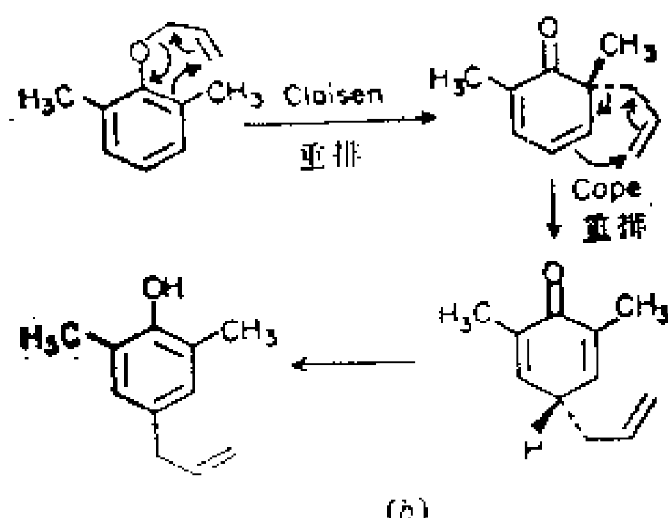
11.26 Claisen 重排 Claisen Rearrangement

〔L. Claisen, *Ber*., 45, 3157(1912).〕

加热诱导下烯丙基苯醚重排得到邻烯丙基酚的反应。如邻位都被占据，那么该反应产物再经Cope重排得到对位异构体。这些就是〔3,3〕-σ-迁移的例子（见10.104）。烯丙基乙烯基醚进行同样重排可生成γ-,δ-不饱和羰基化合物。



(a)



(b)

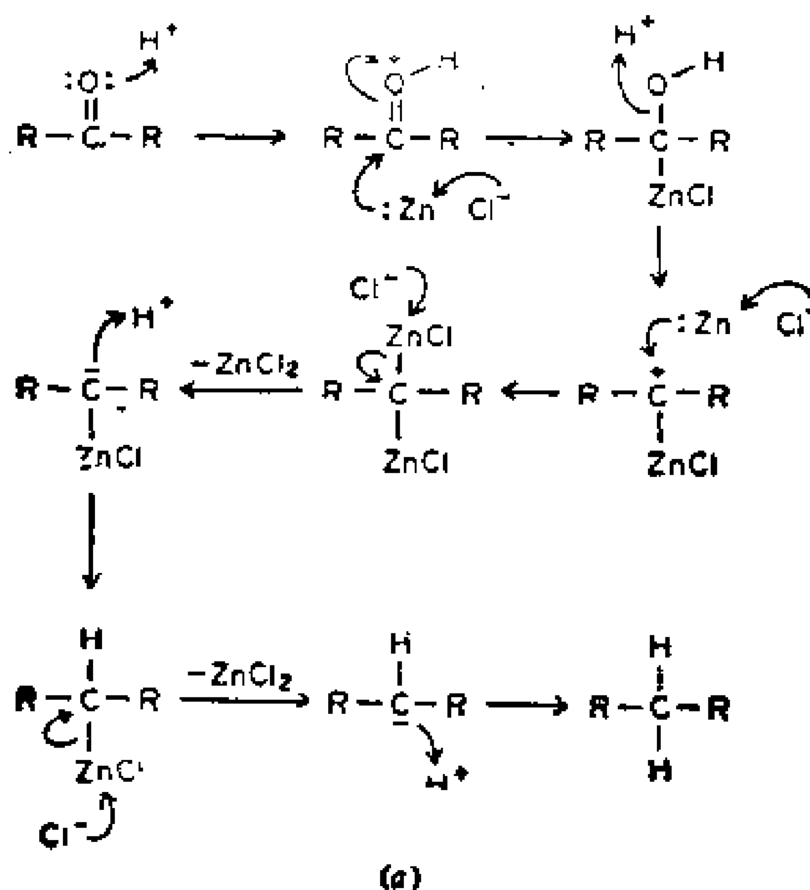
(a) 烯丙基苯基醚的反应 (b) 邻位被占的重排反应

图11.26 Claisen重排

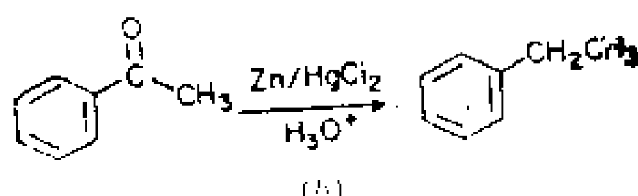
11.27 Clemmensen 还原 Clemmensen Reduction

〔E. Clemmensen, *Ber.*, 46, 1837(1913).〕

应用活性锌和盐酸将羰基还原为亚甲基的反应。用少量



(a)



(a) 一般图示　(b) 苯乙酮的还原

图11.27　Clemmensen还原

$HgCl_2$ 水溶液简单处理锌使之活化。苯乙酮还原为乙苯的反应基本上是定量进行的。

11.28　Cope消除　Cope Elimination

〔A.C. Cope, T.T. Foster, and P.H. Towle, *J Am. Chem. Soc.*, 71, 3929(1949).〕

在氨基官能团β位上有氢的三烷基叔胺氧化物加热分解，发生顺式消除生成烯烃和二烷基羟胺的反应。

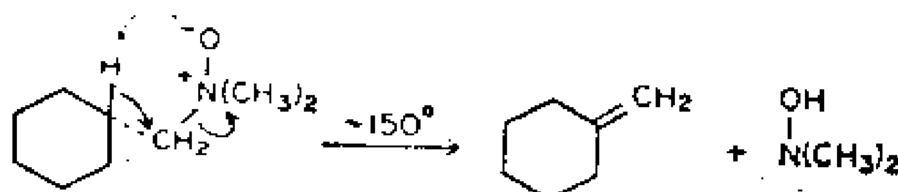


图11.28　Cope消除

11.29　Cope重排　Cope Rearrangement

〔A. C. Cope and E M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 62,441(1940).〕

1,5-二烯加热发生〔3,3〕σ迁移，导致异构化反应。如顺－1,2－二乙烯基环丁烷转变为1,5-环辛二烯，与Claisen重排类似（见11.26）。

图11.29　Cope重排

11.30　Criegee反应　Criegee Reaction

〔R. Criegee, *Ber.*, 64, 260(1931).〕

1,2-二醇被四醋酸铅氧化裂解的反应。

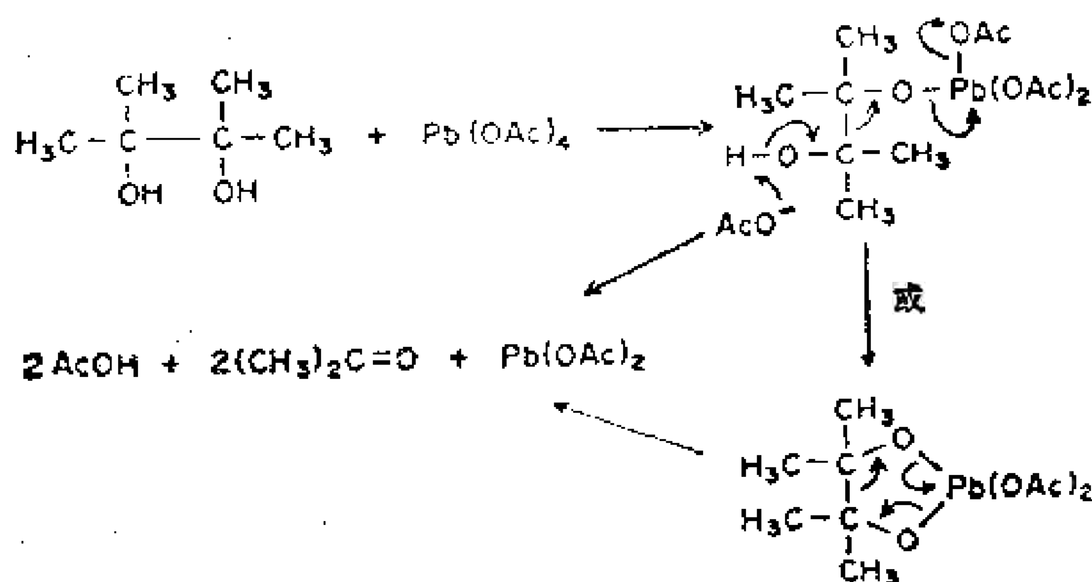


图11.30 Criegee反应

11.31 交叉羟醛缩合 Crossed Aldol Condensation

两种不同的醛的醇醛缩合反应。常常选用甲醛，由于它无α-活泼氢，本身不能互相缩合，并且对亲核进攻非常敏感。甲醛和乙醛的交叉羟醛缩合，可制得工业上重要的四醇，即季戊四醇（见11.20）。

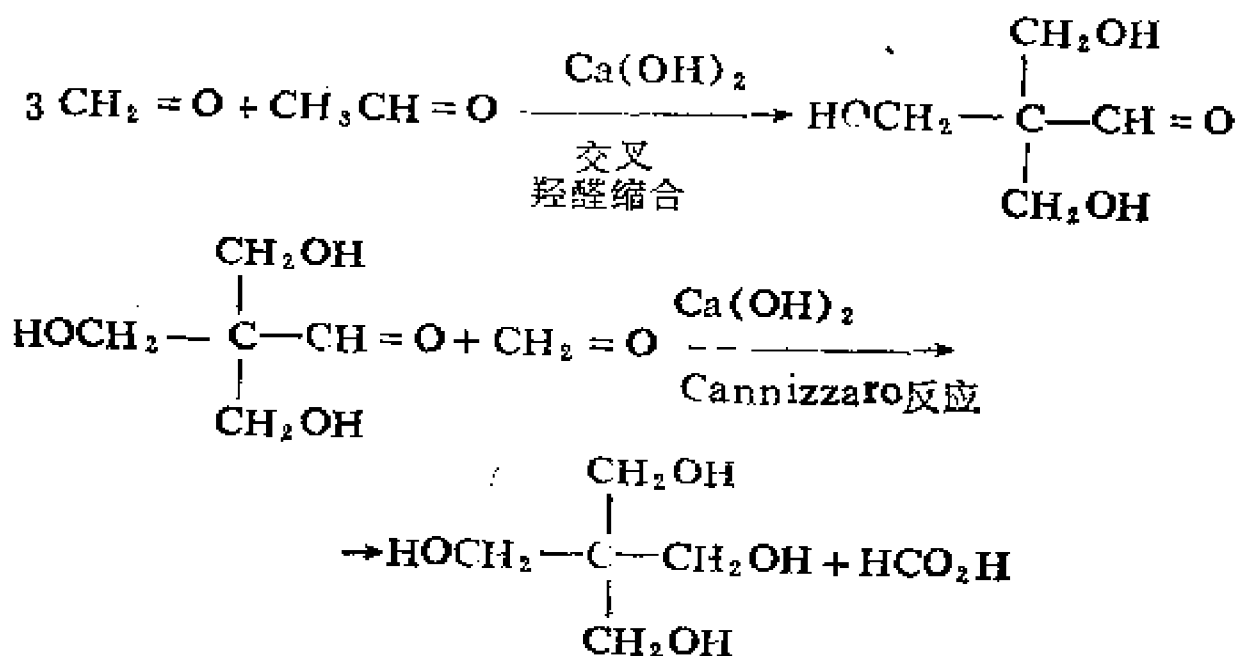


图11.31 交叉羟醛缩合

11.32 Curtius 降解 Curtius Degradation

〔T. Curtius, *J. Prakt Chem.*, 〔2〕〕50, 275(1894).〕

羧酸通过酰基叠氮衍生物转变为少 个碳原子的胺(RNH_2)的反应。如苯甲酸转变为苯胺。

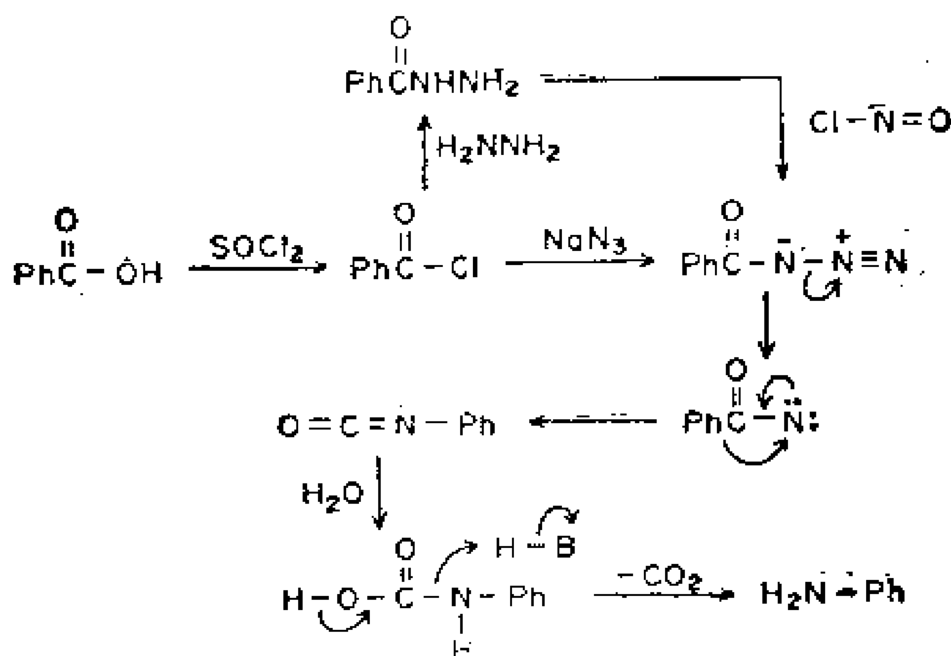
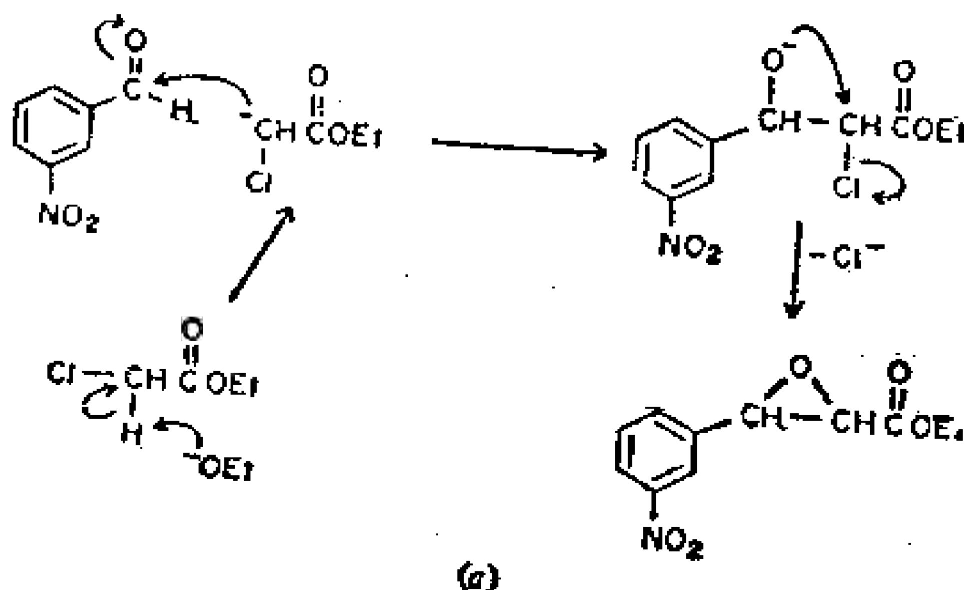


图11.32 Curtius降解

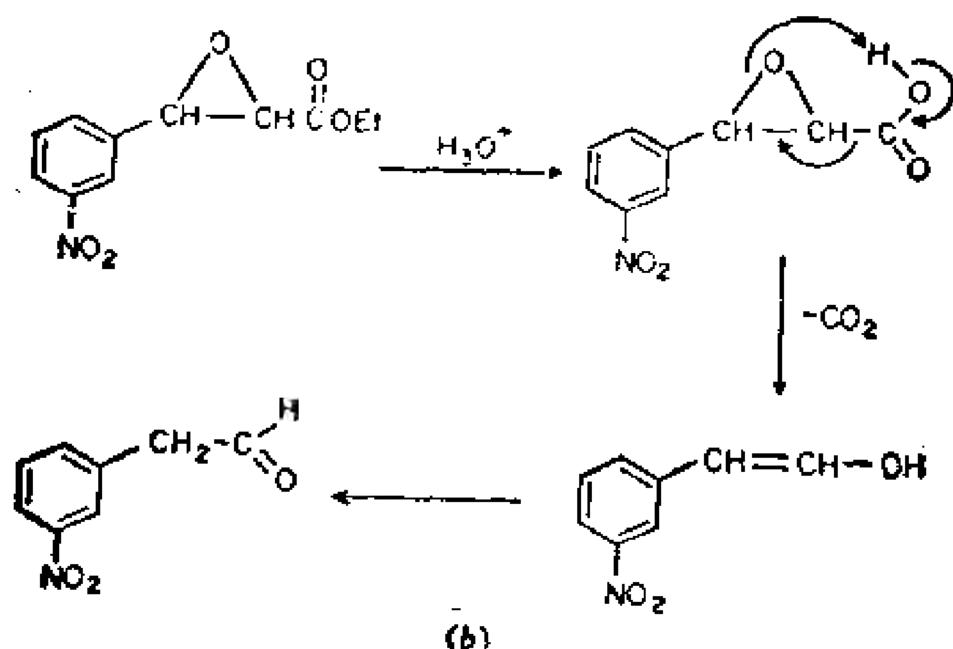
11.33 Darzens 缩水甘油酸酯合成 Darzens Glycidic Ester Synthesis

〔G. Darzens, *Compt., Rend.*, 139, 1214(1904).〕

α-卤代酯与醛(或酮)通过醇醛缩合类型反应，得到缩水甘



(a)



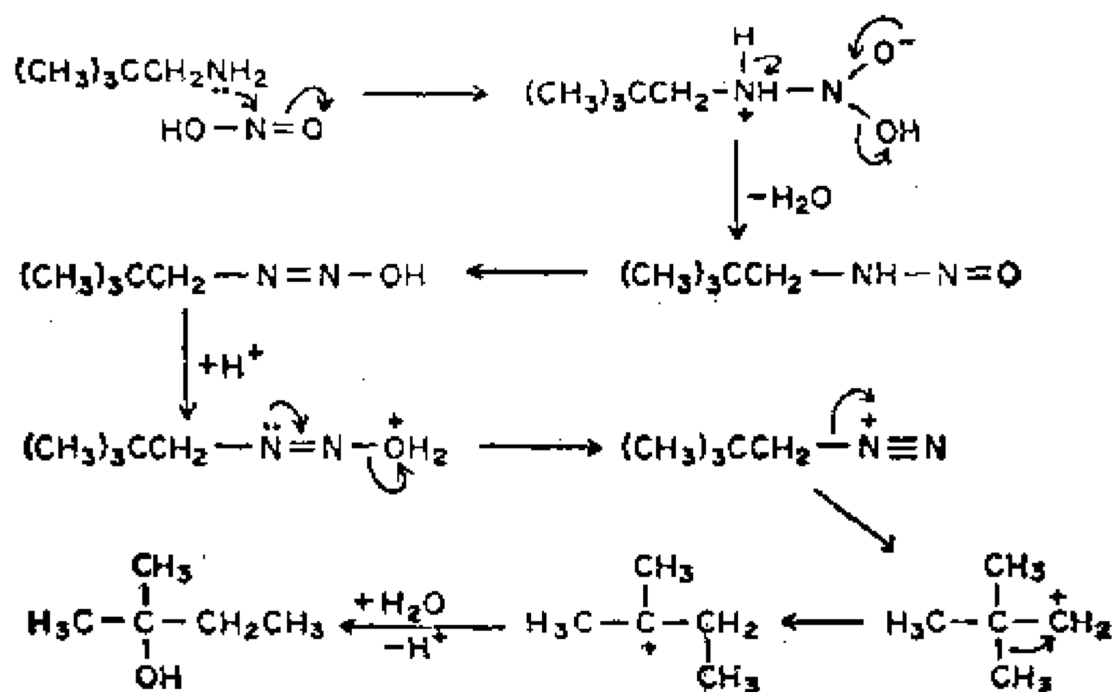
(a) 缩水甘油酸酯的合成　(b) 醛类的合成。

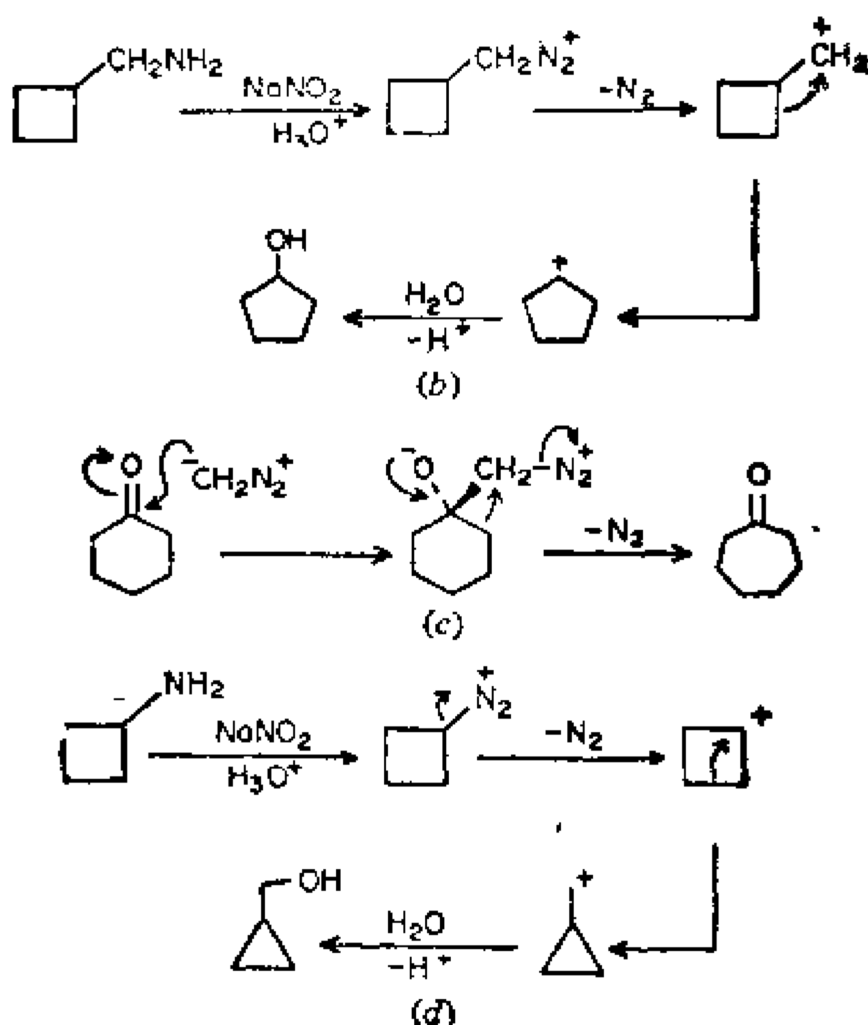
图11.33　Darzens　缩水甘油酸酯合成

油酸酯。此反应在合成上的应用，关键在于上面的连续两步，即先水解再脱羧，产物为难以用其它方法制备的醛。

11.34　Demjanov 重排 Demjanov Rearrangement

[N. J. Demjanov and M. Lushnikov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 35, 26(1903).]





(*a*) 非环系的反应　(*b*,*c*) 环的扩展　(*d*) 环的缩小

图11.34　Demjanov重排

脂肪重氮化合物分解所得碳正离子，再进行重排的反应。此重排一般可用于环的扩大或缩小。

11.35　重氮化（或Griess）反应　Diazotization (or Griess) Reaction

〔P. Griess, *Ann*, 106, 123(1858).〕

伯胺与亚硝酸作用生成重氮盐的反应。脂肪族重氮化合物容易分解，但芳香族重氮化合物却相当稳定。后者的重要意义在于它可以应用在Sandmeyer反应（见11.113）或与酚类和芳胺类的偶合反应上，生成染料。

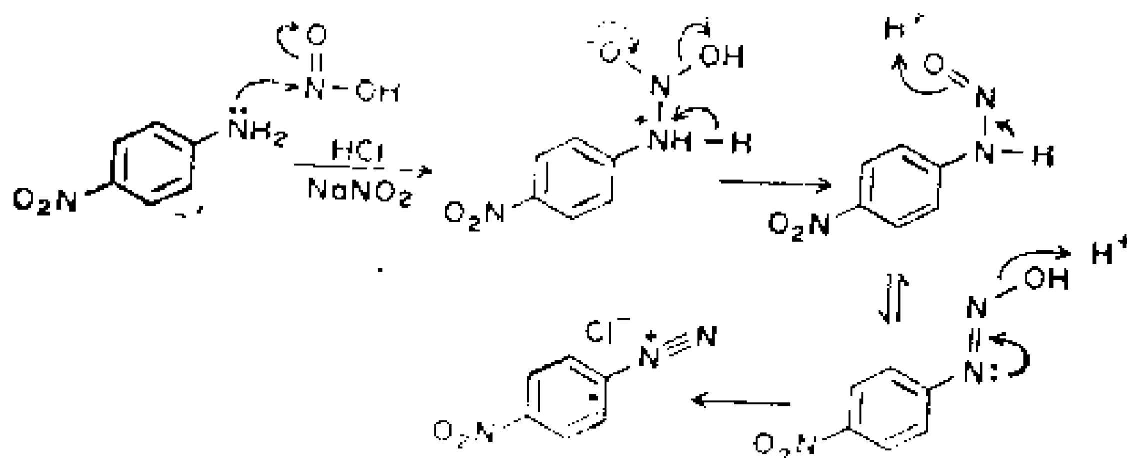


图11.35 重氮化(或Griess) 反应

11.36 Dieckmann 缩合 Dieckmann Condensation

〔W. Dieckmann, *Ber.*, 27,102(1894).〕

碱催化下二酯的分子内的环合,得到β-酮酸酯,进一步水解和脱羧，生成环戊酮类或环已酮类。这是分子内的克莱森酯缩合反应。

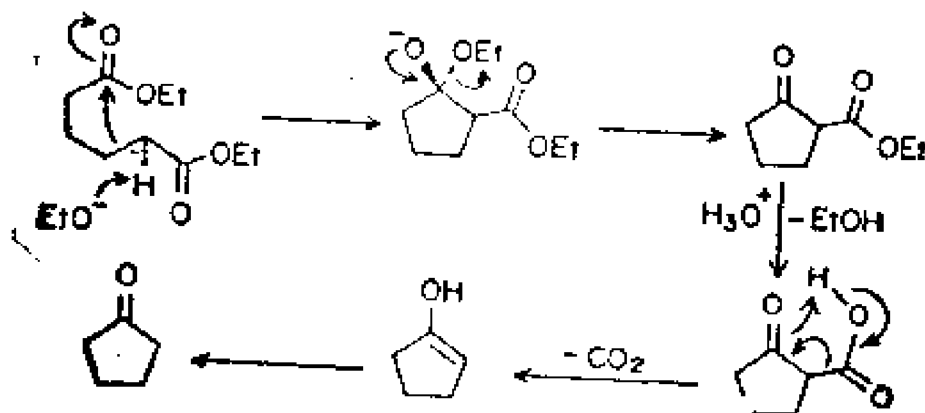


图11.36 Dieckmann缩合

1.37 Diels-Alder 反应 Diels-Alder Reaction

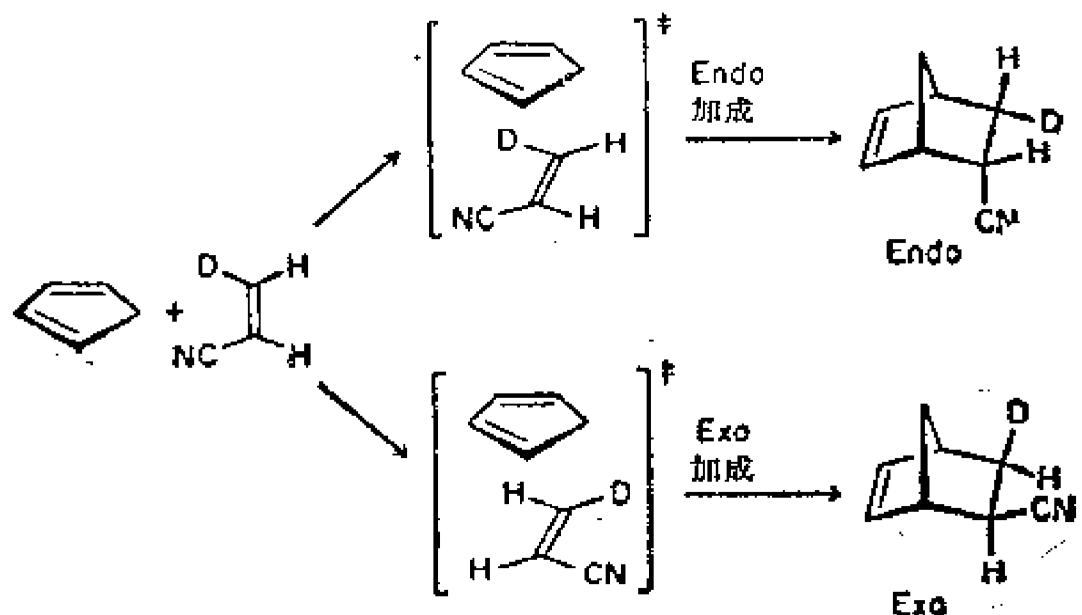
〔O. Diels and K. Alder, *Ann*, 460, 98(1928).〕

由 4 π电子的共轭体系与 2 π体系进行环加成以合成六元环的反应。通常是一个二烯和一个烯键（亲双烯的）反应。但由于二烯或亲双烯可以含杂原子，所以有多种多样Diels-Alder反应。单线态氧(O_2)也有作为亲双烯物参加反应的特征。Diels-

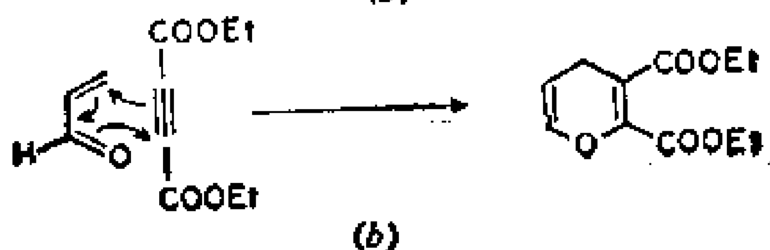
Alder反应的立体化学由Alder-Stein规则所支配〔K. Alder and G. Stein, *Angew. Chem.*, **50**, 510(1937)〕:

1. 亲双烯体与二烯的加成是Z（*cis*-）型的。

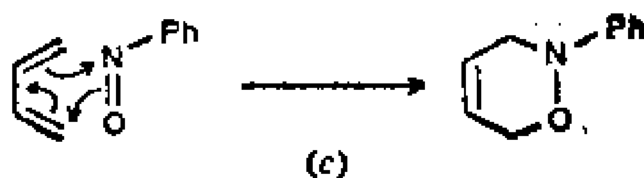
2. 环二烯的亲双烯物反应生成优势的内向（Endo）产物。



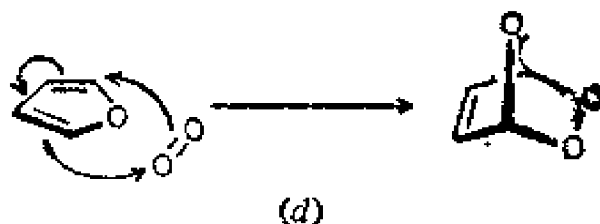
(*a*)



(*b*)



(*c*)



(*d*)

11.38 Doebner-von Miller反应 Doebner-von Miller Reaction

〔O. Doebner and W. von Miller, *Ber.*, 16, 2464(1883).〕

苯胺和两摩尔醛之间通过醇醛缩合合成喹啉的反应。

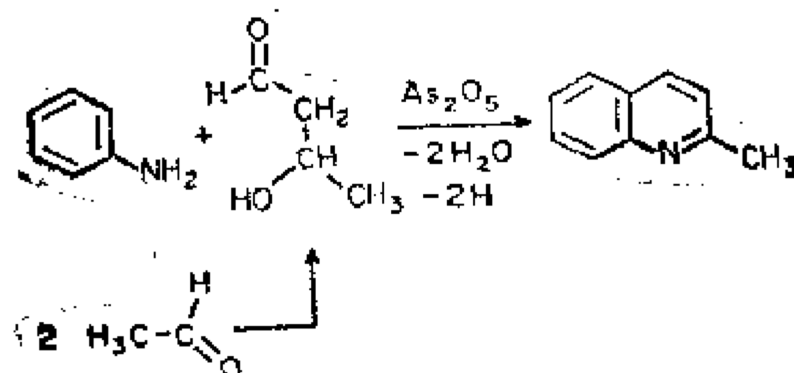
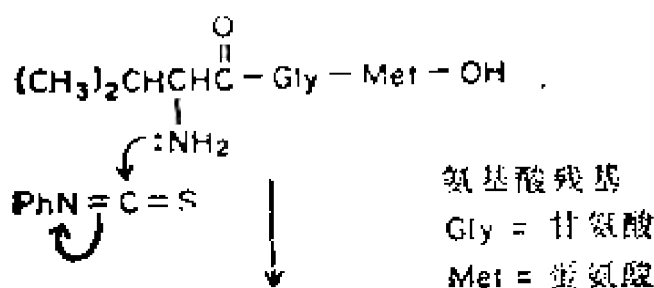


图11.38 Doebner-von Miller反应

11.39 Edman 降解 Edman Degradation

〔P. Edman, *Acta Chem.*Scand, 4,277,283(1950).〕

测定肽结构中N-端氨基酸的方法。该反应是先使肽与异硫代氰酸苯酯反应形成苯氨基硫代甲酰衍生物，后者水解时，N-末端氨基酸与肽残基分开。



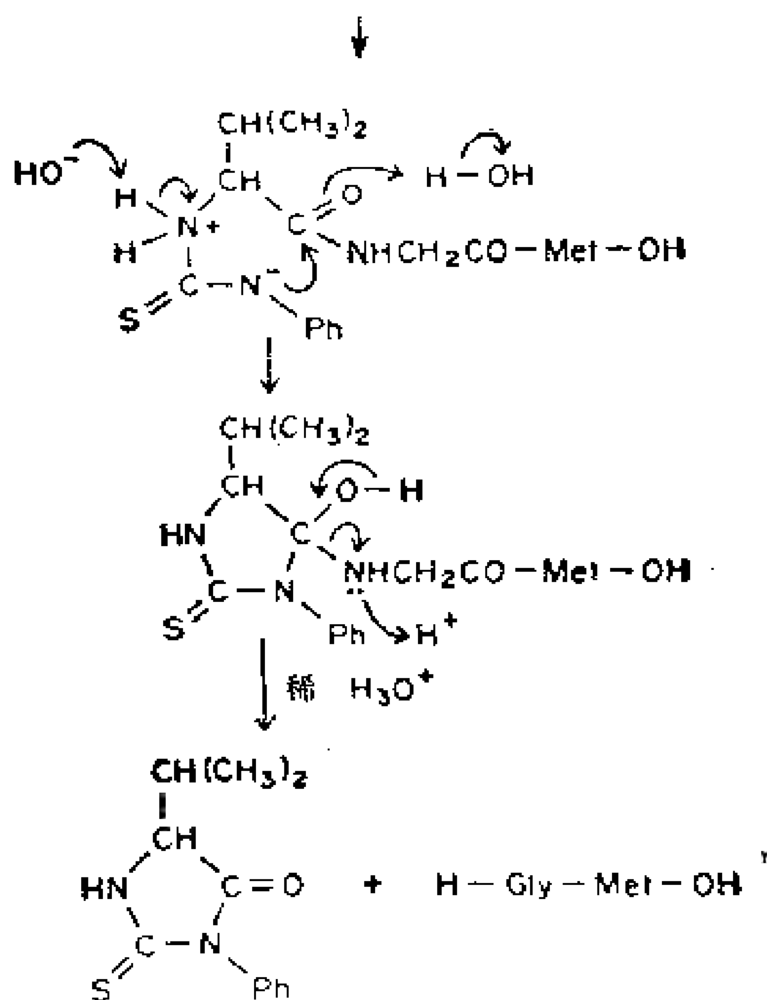


图11.39 Edman降解

11.40 Elbs反应 Elbs Reaction

〔K. Ebls and E. Larsen, *Ber.*, 17,2847(1884).〕

羰基邻位上有甲基或亚甲基的二芳基酮，在热环合脱水条

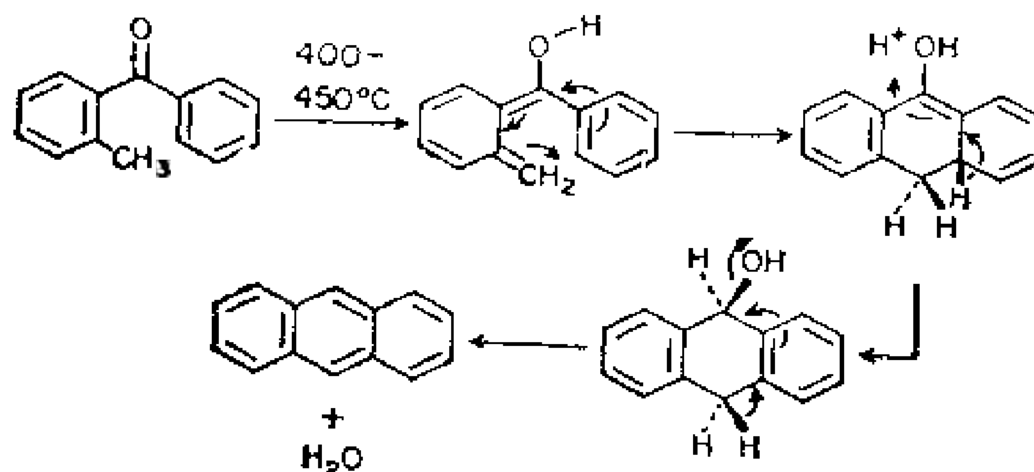
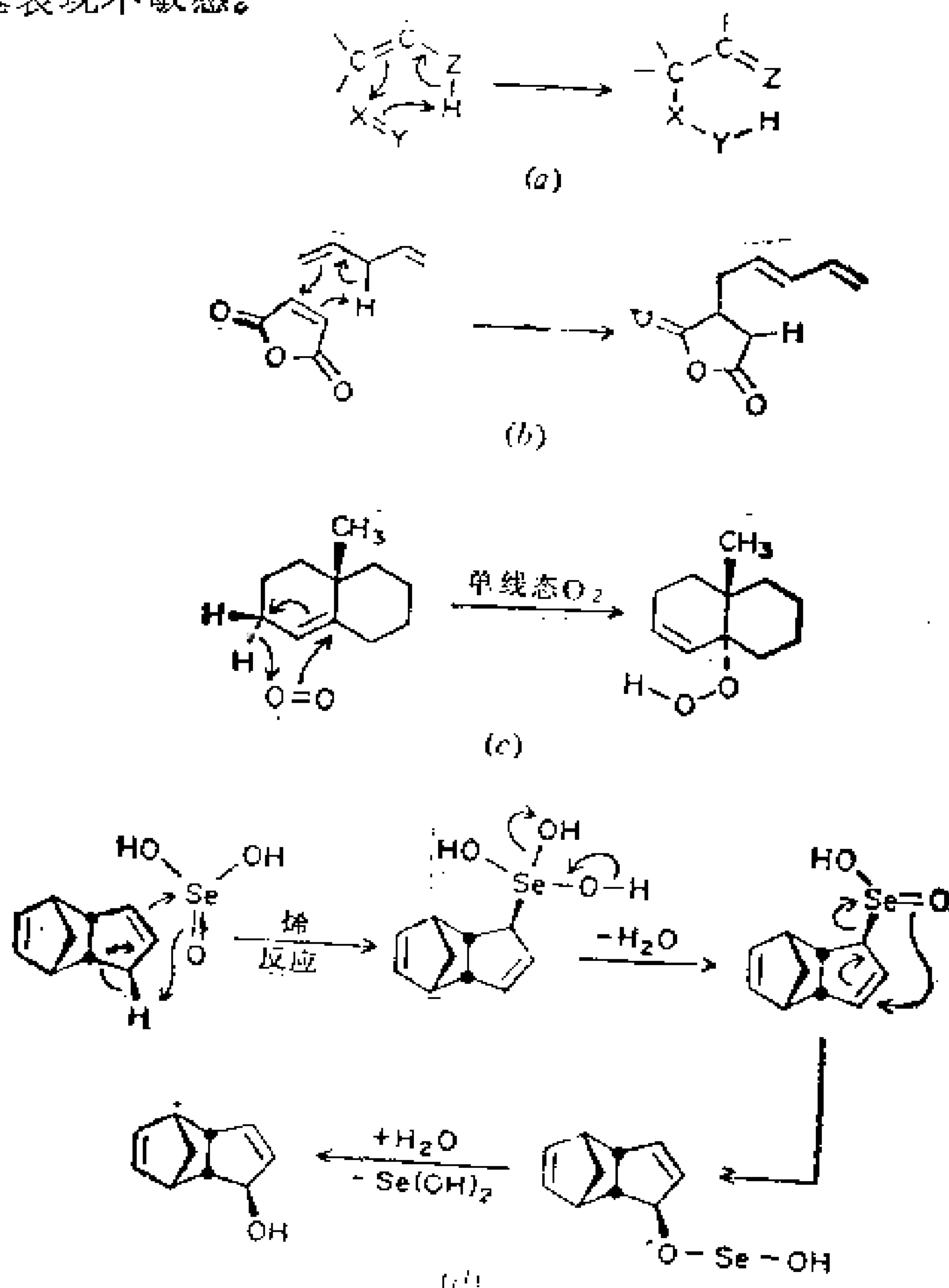


图11.40 Elbs反应

件下生成蒽的反应。

11.41 烯反应 Ene Reaction

双键与烯丙基体系的反应。反应中，烯丙基氢与烯丙基体系的烯碳末端加到双键两端。这是一个很普通的反应，并对取代基表现不敏感。



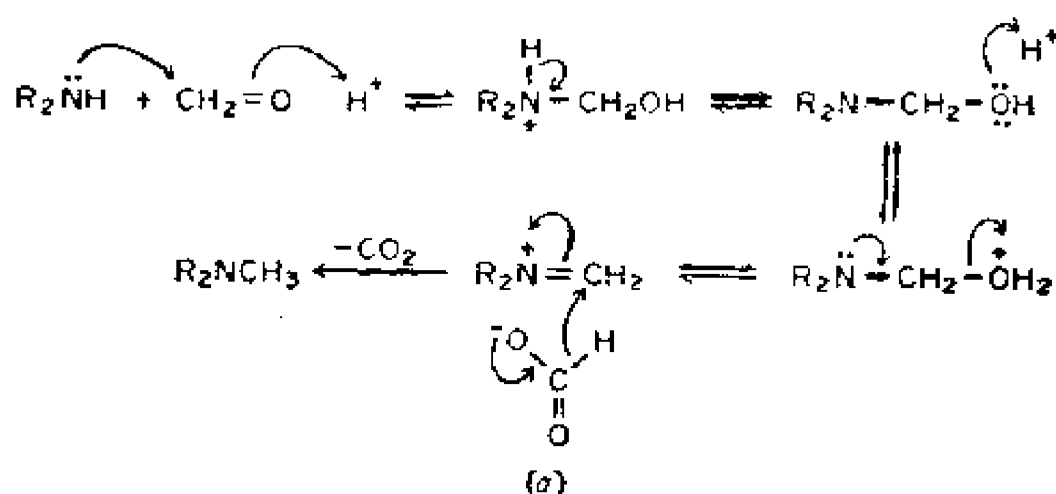
(a) 一般图示 (b) 顺丁烯二酸酐为烯 (c) 单线态氧为烯 (d) $(HO)_2Se=O$为烯

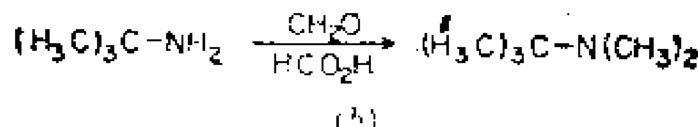
图11.41 烯反应

11.42 Eschweiler-Clarke反应 Eschweiler-Clarke Reaction

〔W.Eschweiler, *Ber.*, 38, 880 (1905); H. T. Clarke, H.B. Gillespie, and S.Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4571(1933).〕

以甲醛和甲酸的混合物进行还原氨基化作用，使伯或仲胺转变为叔胺的反应。（见11.79Leuckart反应）





(*a*) 与仲胺 (*b*) 与伯胺

图11.42 Eschweiler–Clarke反应

11.43 Etard 反应 Etard Reaction

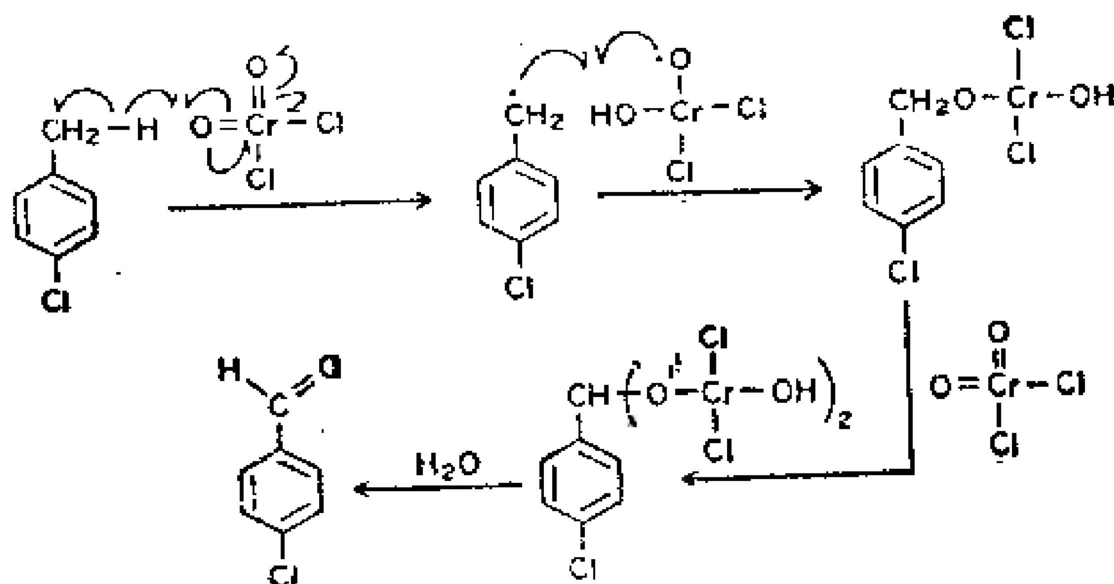


图11.43 Etard反应

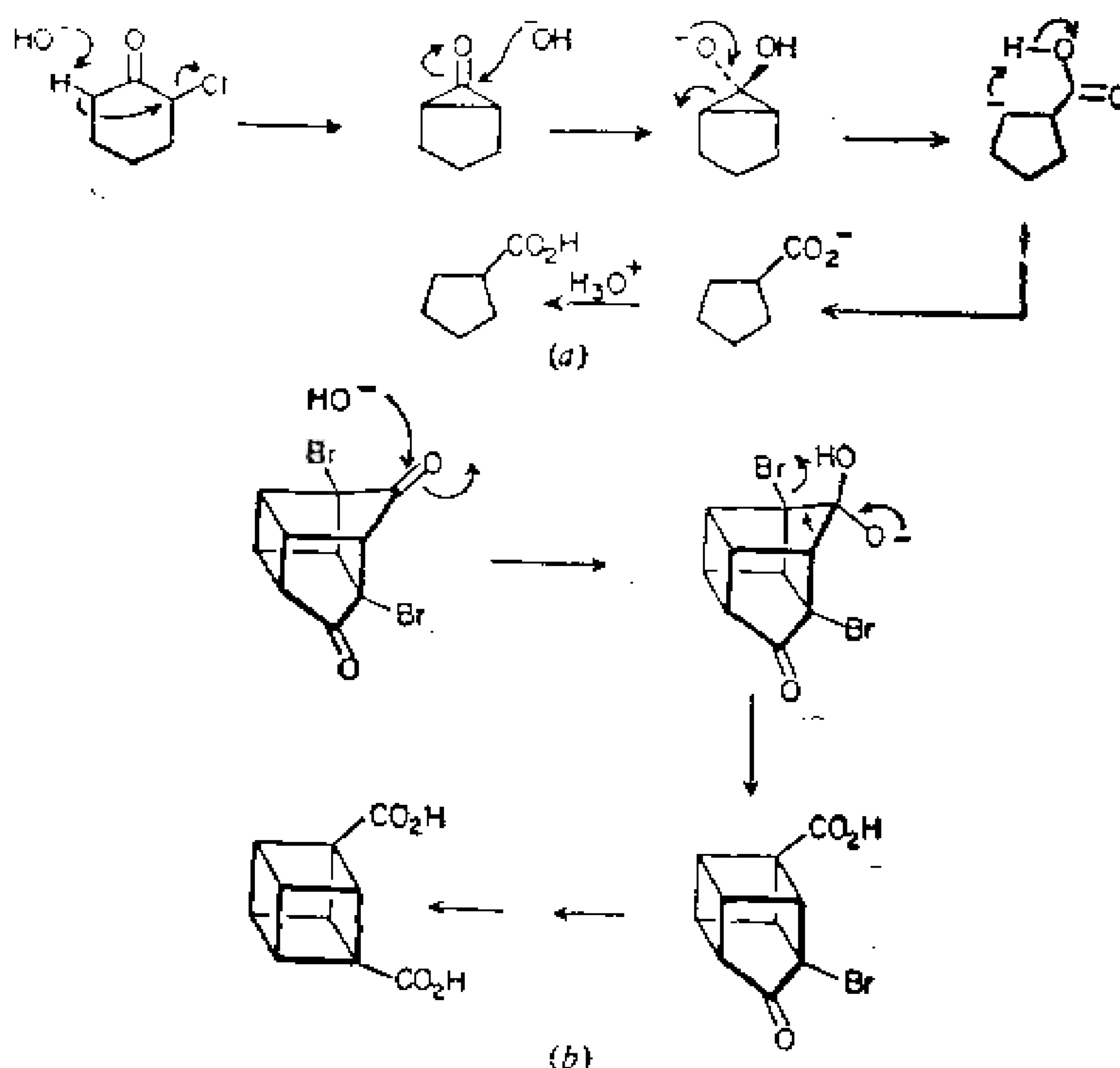
〔A.L. Etard, *Comp. Rend.*, 90, 534(1880).〕

芳甲基通过铬酰氯试剂氧化为醛的反应。

11.44 Favorsky 重排 Favorsky Rearrangement

〔A.E. Favorsky, *J. Prakt. Chem.*,〔2〕88,658 (1913).〕

在碱的催化下，通过重排使α-卤代酮转变为酸(或酯)的反应。该反应可能有两种历程。存在α-H时，按烯醇化物历程，无α-H时，按直接进攻羰基的历程进行。



(a) 有α-H (b) 无可利用的α-H

图11.44 Favorsky重排

11.45 Fischer-Hepp 重排 Fischer-Hepp Rearrangement

〔O. Fischer and E. Hepp., *Ber.*, 19, 2991 (1886).〕

芳胺上N-亚硝基重排到环的对位上的反应。

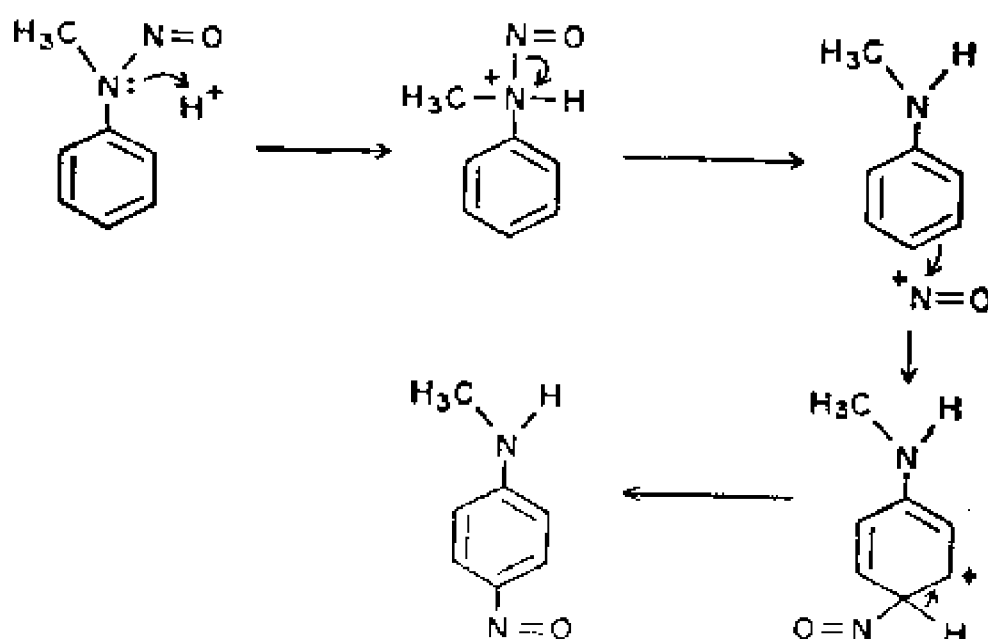


图11.45 Fischer-Hepp重排

11.46 Fischer吲哚合成 Fischer Indole Synthesis

〔E. Fischer and F. Jourdan, *Ber.*, 16, 2241 (1883).〕

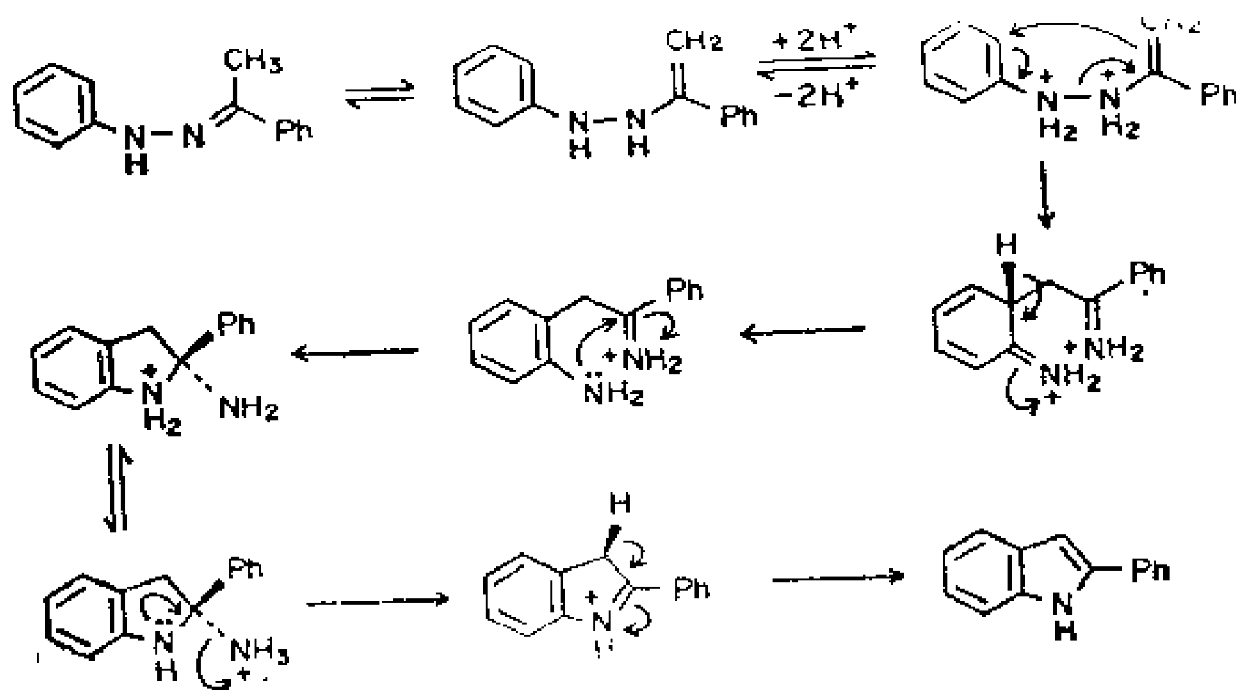


图11.46 Fischer吲哚合成

苯腙化合物与质子或Lewis酸在加热下发生的反应。这是一个最有用的制备吲哚的方法。

11.47 Fischer 酯化 Fischer Esterification

〔E. Fischer and A. Speier, *Ber.*, 28, 3252 (1895).〕

用气体氯化氢作为催化剂的酯化过程。

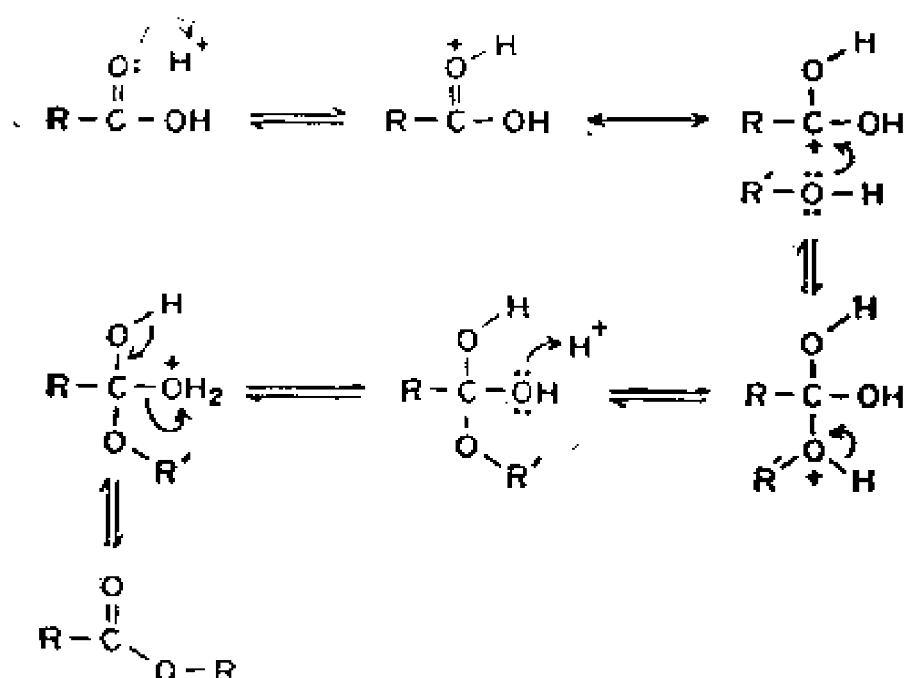
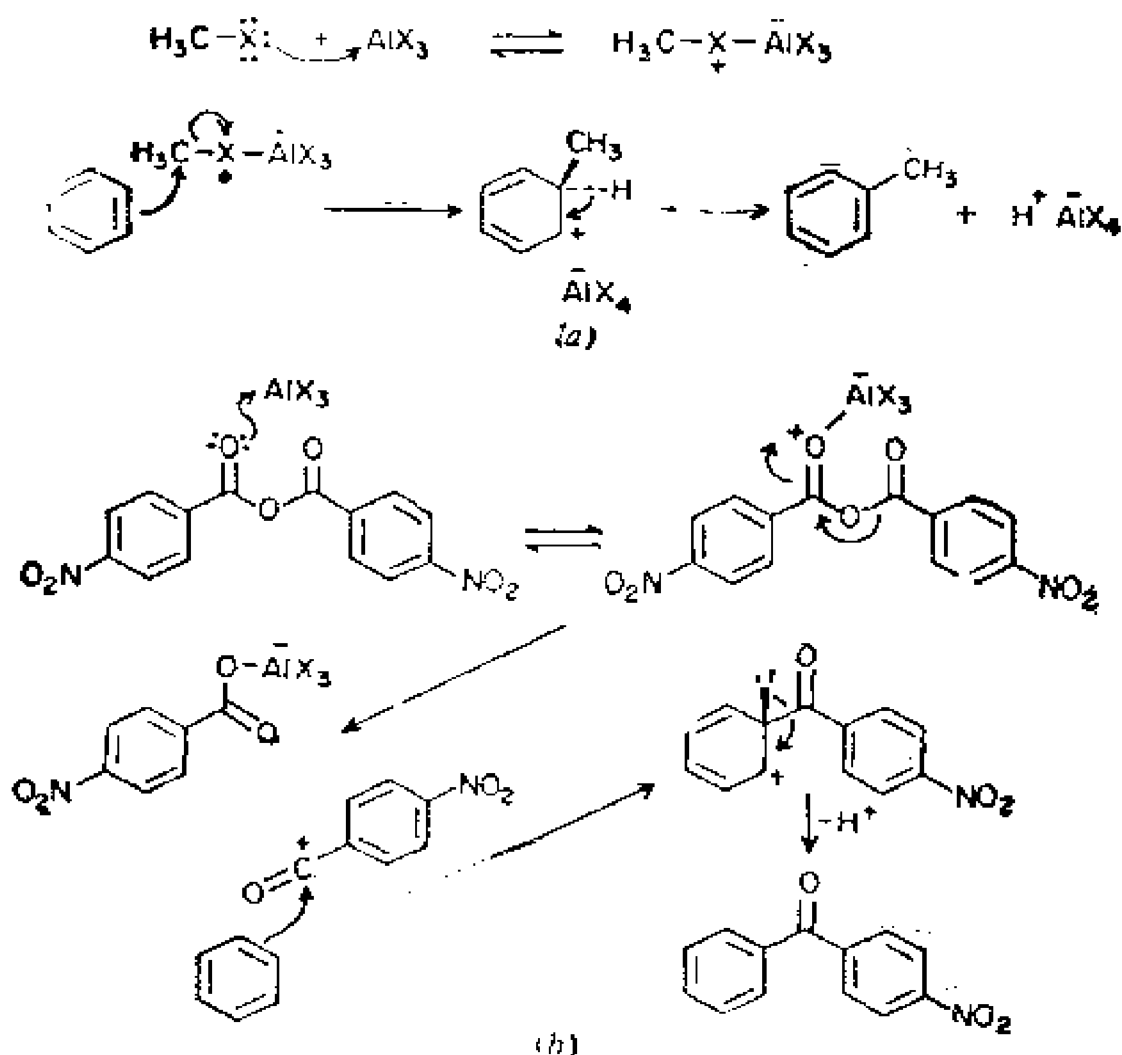


图11.47 Fischer酯化

11.48 Friedel-Crafts反应 Friedel-Crafts Reaction

〔C. Friedel and J.M. Crafts, *Compt. Rend.*, 84,1392, 1450(1877).〕

在芳环上发生的烷基化或酰基化亲电取代反应。以Lewis酸作催化剂，常用无水三氯化铝。烷基化试剂可用卤代烷、醇或烯；酰基化试剂可用酰卤或酸酐。



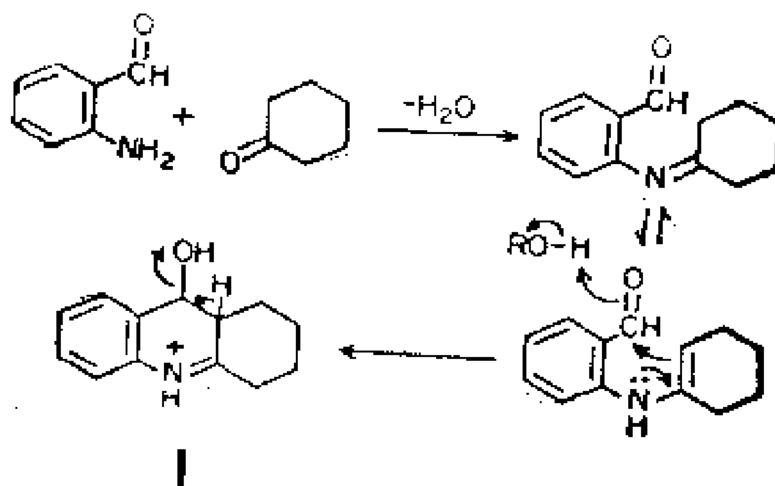
(a) 烷基化 (b) 酰基化

图11.48 Friedel-Crafts反应

11.49 Friedländer 合成 Friedlander Synthesis

〔P. Friedläader, *Ber.*, 15, 2572(1882).〕

邻氨基苯甲醛与酮在碱催化下进行缩合，生成喹啉类化合物的反应。



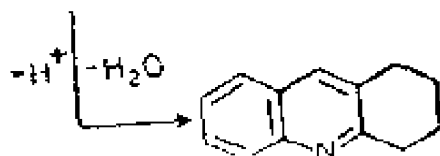


图11.49 Friedländer合成

11.50 Fries 重排 Fries Rearrangement

〔A. Fries and G. Fink. *Ber.*, 41, 4271(1908).〕

在Lewis酸的催化作用下，苯酯或萘酯重排得到邻或对位酰基酚的反应（见11.156光 Fries重排）。

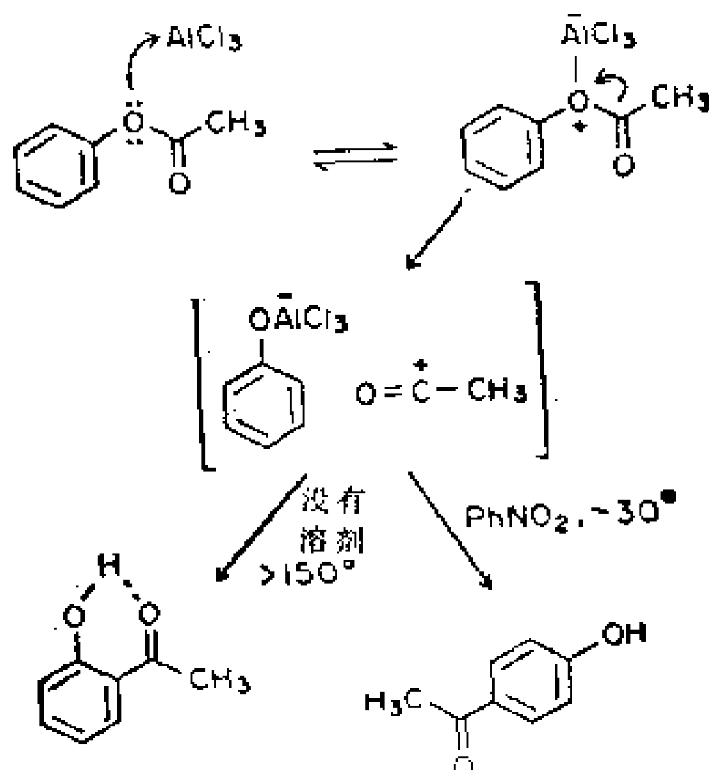


图11.50 Fries重排

11.51 Fujimoto-Belleau 反应 Fujimoto-Belleau Reaction

〔G.I. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1856(1951); B. Belleau, *J. Am. Chem. Soc.*, 73,5441 (1951).〕

伯卤烃的格氏试剂与烯醇的内酯作用，得到一个环状 α-取代的 α,β-不饱和酮的反应。

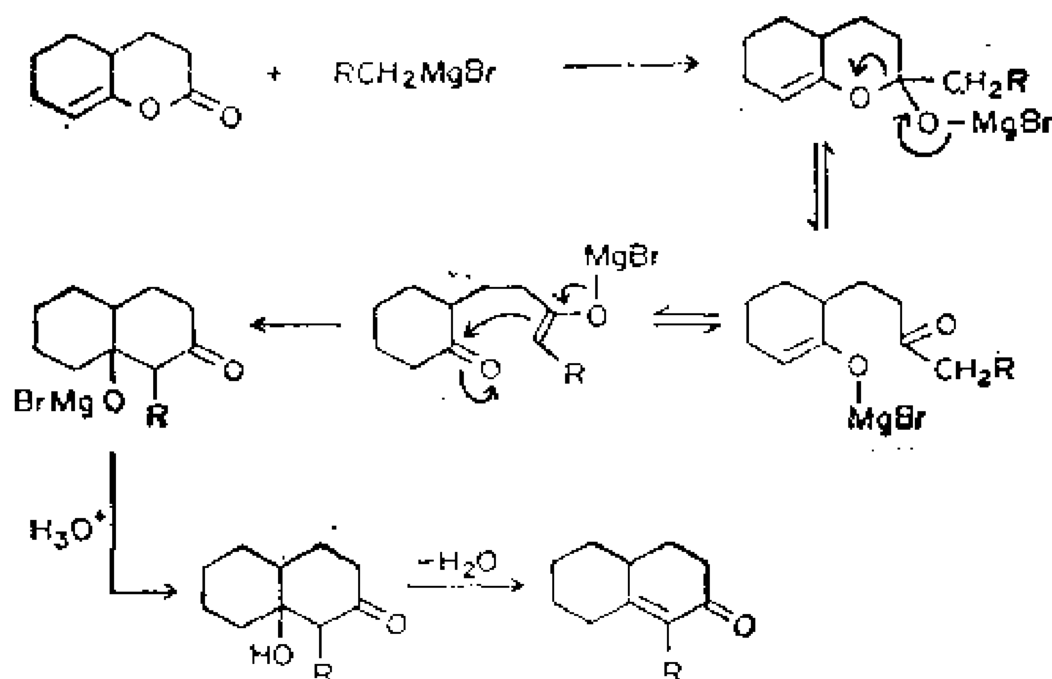


图11.51 Fujimoto-Belleau反应

11.52 Gabriel 合成 Gabriel Synthesis

〔S. Gabriel, *Ber.*, 20, 2224(1887).〕

将邻苯二甲酰亚胺 N-烷基化，再使产物肼解合成伯烷基胺的反应。

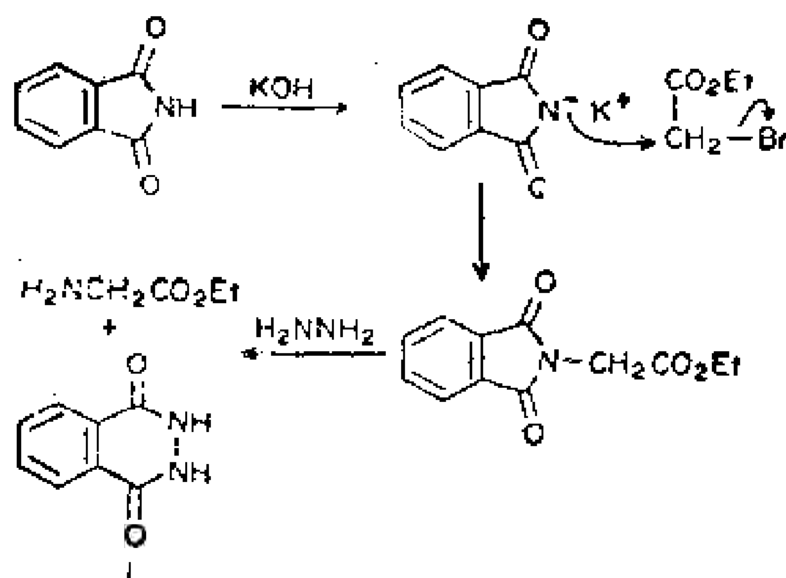


图11.52 Gabriel反应

11.53 Gattermann-Koch合成 Gattermann-Koch Synthesis

〔L. Gattermann and J. Koch, *Ber.*, 30,1622 (1897)〕

取代芳香环上的氢直接被甲酰基取代的反应。其条件是用一氧化碳和盐酸混合物并在氯化亚铜和三氯化铝的存在下进行的，假定甲酰氯为中间体。

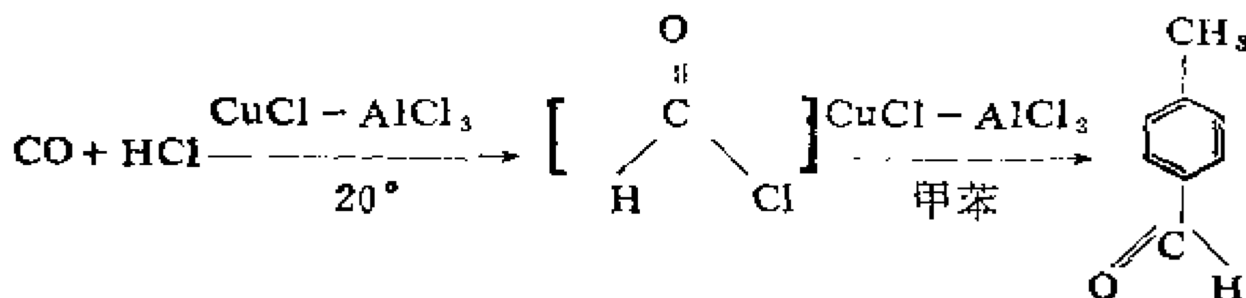


图11.53 Gattermann-Koch合成

11.54 Glaser 反应 Glaser Reaction

〔C. Glaser, *Ber.*, 2,422(1869).〕

末端炔烃的氧化偶合得到二炔的反应。它在水中或吡啶中进行，并被亚铜离子所催化。

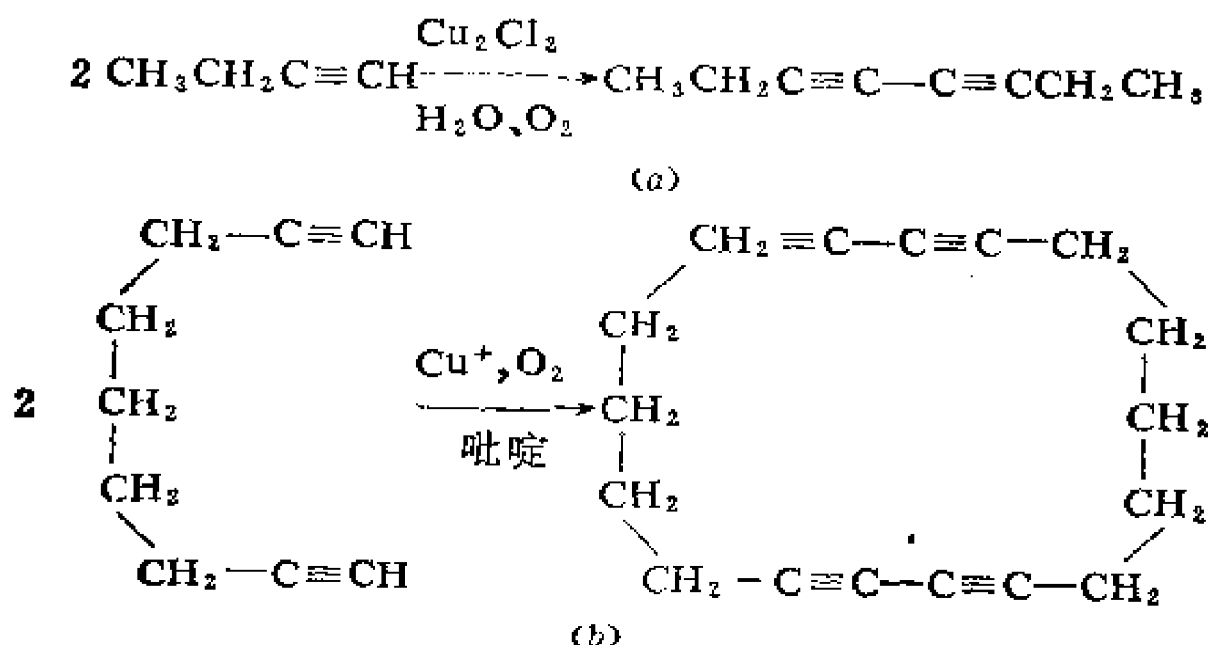


图11.54 Glaser 反应

11.55 Gomberg-Bachmann 合成 Gomberg-Bachmann Synthesis

〔M. Gomberg and W.E. Bachmann, *J. Am.*

Chem. Soc., 40, 2339(1924).]

在芳香溶剂存在下，重氮盐分解合成联苯的游离基反应。

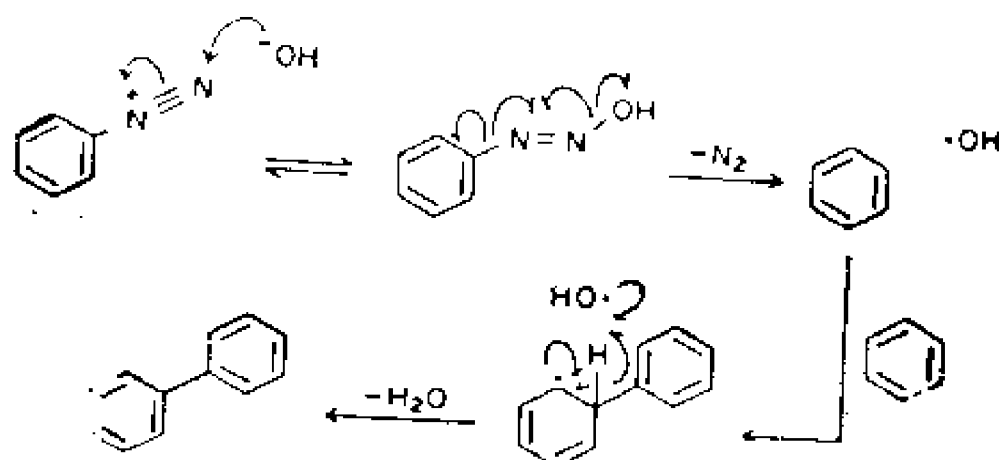
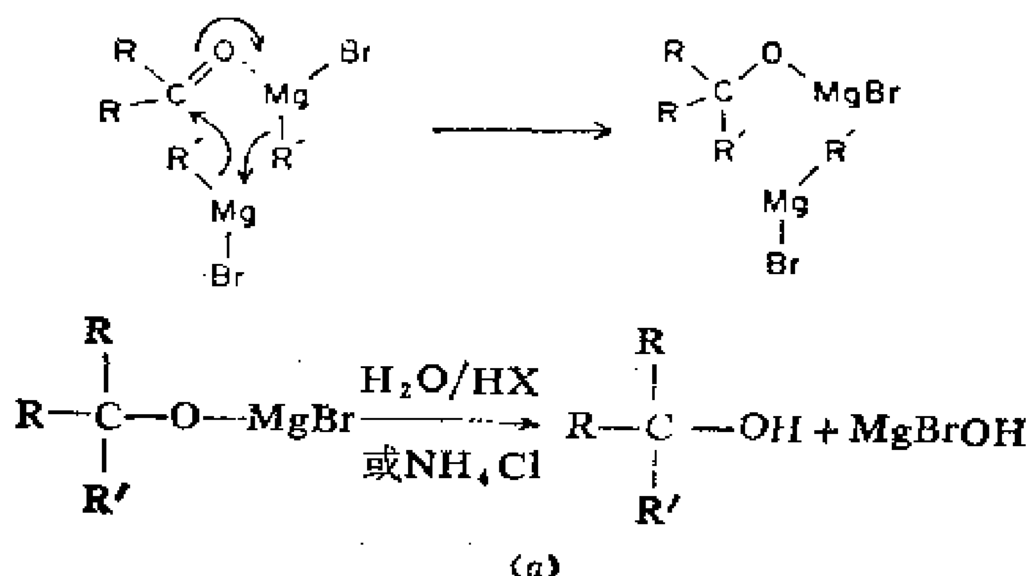


图11.55 Gomberg-Bachmann合成

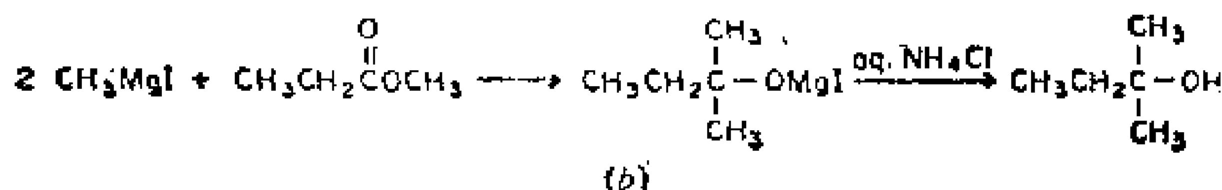
11.56 Grignard 反应 Grignard Reaction

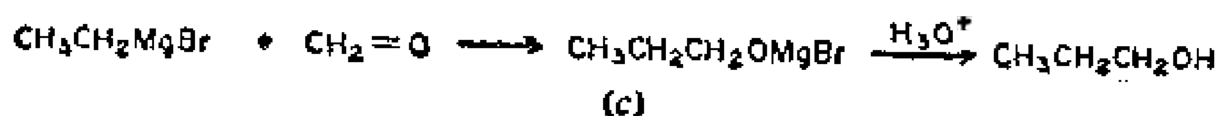
[V. Grignard, *Compt. Rend*., 130, 1322(1900).]

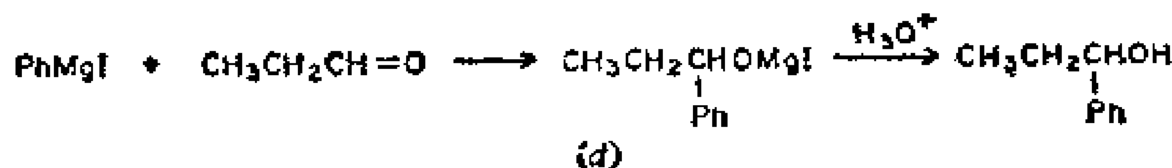
最初应用Grignard试剂（RMgX）从酮或酯制备叔醇的反应。该反应应用广泛，如由甲醛制备伯醇，从一般醛制备仲醇，从腈制备酮。现在凡是包括Grignard试剂的任何反应都可用此反应名。

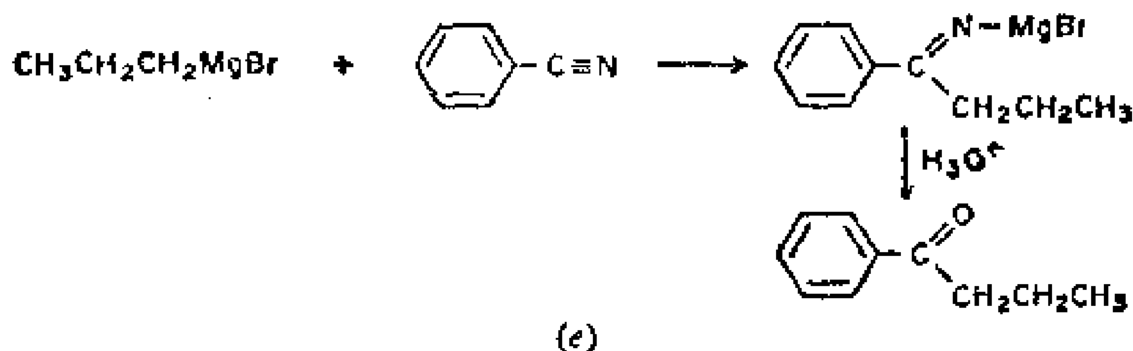


(a)









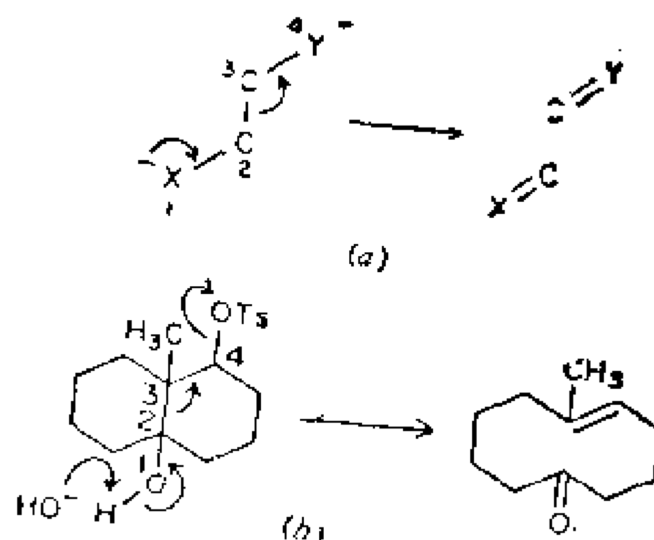
可制备(*a*、*b*)叔醇　(*c*) 伯醇　(*d*) 仲醇　(*e*) 酮

图11.56　Grignard反应

11.57　Grob裂解反应　Grob Fragmentation Reaction

〔C.A. Grob and W. Baumann, *Helv. Chim. Actc*, 38,594(1955).〕

四原子链中碳碳键裂解的方法。该反应包括在2,3-键的破裂并在1和4位上相反电荷的中和。一个重要的应用是制备中环化合物。



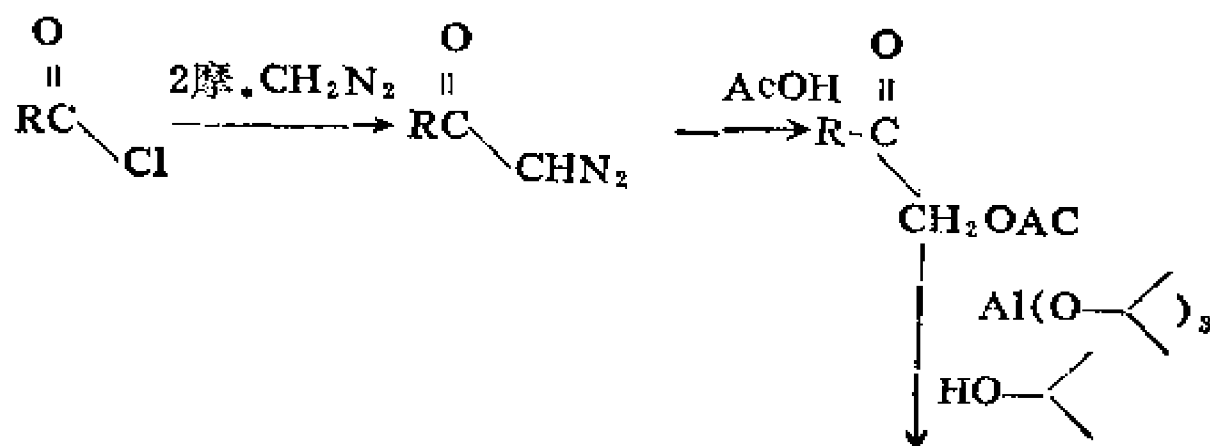
(a) 一般图示　(b) 中环的合成

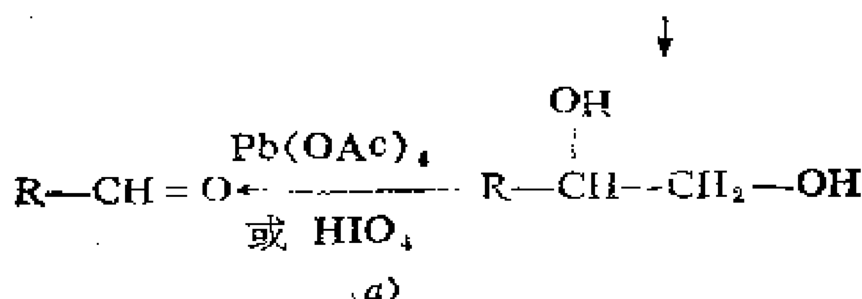
图11.57　Grob裂解反应

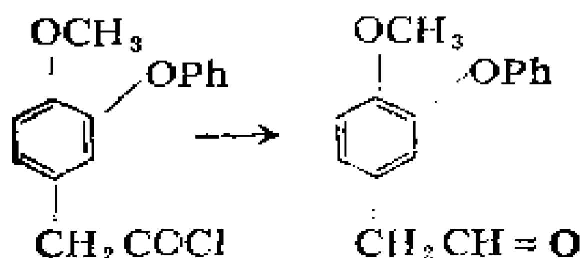
11.58　Grundmann 醛合成 Grundmann Aldehyde Synthesis

〔C. Grundmann, *Ann.*, 524, 31(1936).〕

将脂肪或芳香酰卤转变为相应醛的反应。该反应是经过了α-重氮酮转变到α-乙酰氧基酮，进一步还原到1,2-二醇，再氧化成醛的过程。







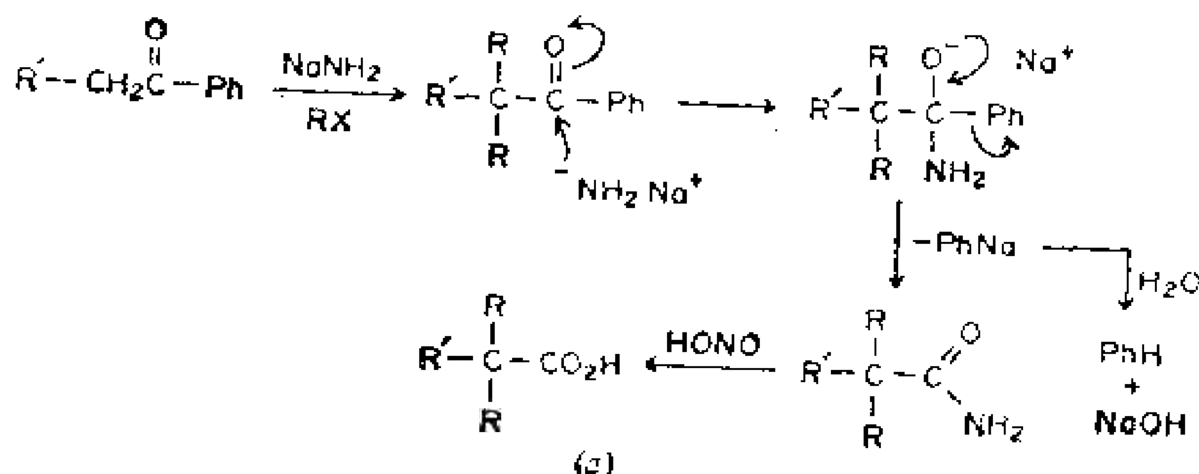
(a) 一般图示 (b) 苯乙酰氯转变为苯乙醛

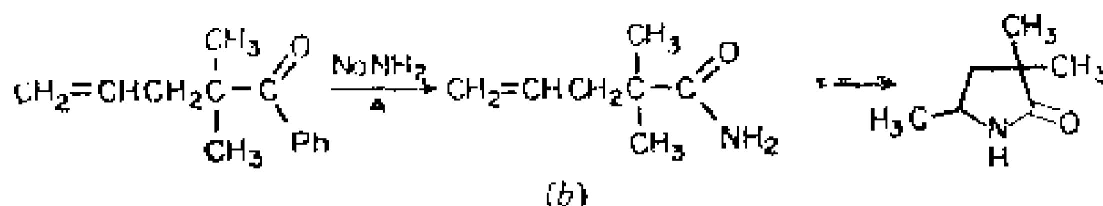
图11.58 Grundmann醛合成

11.59 Haller-Bauer 反应 Haller-Bauer Reaction

〔A. Haller and E. Bauer, *Compt. Rend.*,148, 70(1909).〕

一个苯甲酰甲基化合物，如$R'CH_2COPh$，转变为三取代醋酸的反应。产物中一个取代基是原来的R′。中间体是三取代醋酸的酰胺。后者如带有合适的取代基，则转变为内酰胺。





(a) 应用未取代的苯甲酰甲基化物 (b) 应用取代的苯甲酰甲基化物

图11.59 Haller-Bauer反应

11.60 Hantzsch 吡啶合成 Hantzsch Pyridine Synthesis

〔A. Hantzsch, *Ann.*, 215, 1(1882).〕

在氨的存在下，两分子的β-二羰基化合物与一分子醛缩

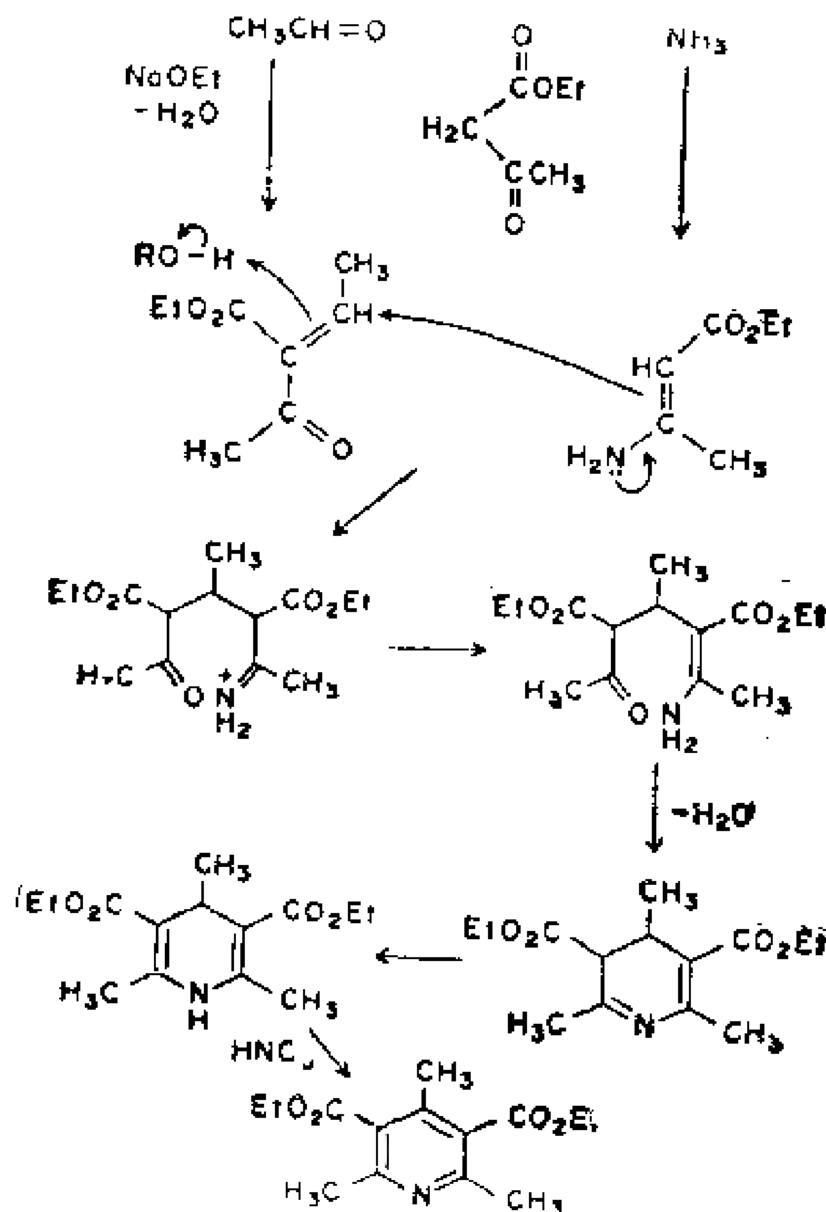


图11.60 Hantzsch吡啶合成

合可合成烷基吡啶的反应。反应中生成的二氢吡啶在氧化剂的作用下发生芳构化。

11.61 Harries 臭氧化分解反应 Harries Ozonolysis Reaction

〔C. Harries, *Ann.*, 343, 311(1905).〕

是以臭氧处理烯烃，使之在双键处断裂而确定双键位置的一个经典方法。最后用还原剂处理反应混合物，将所有的过氧化物破坏。

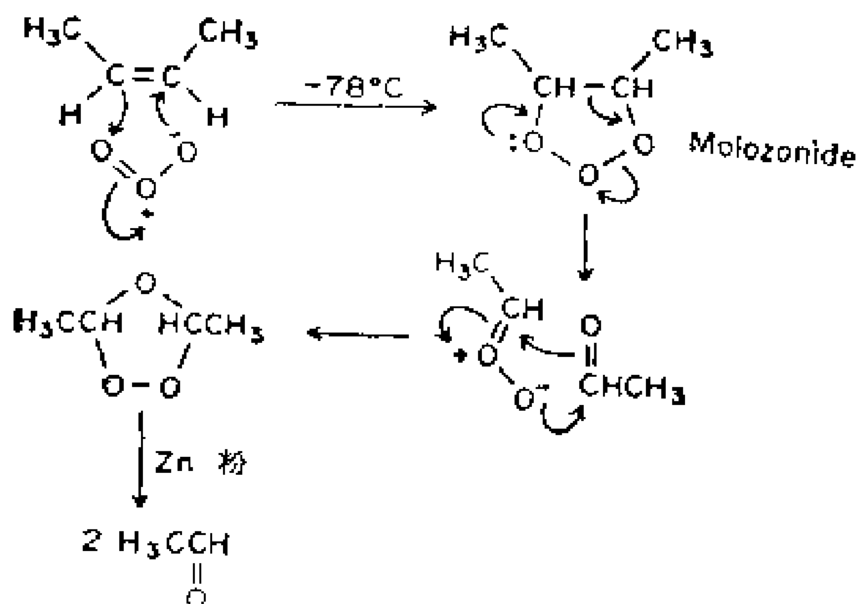
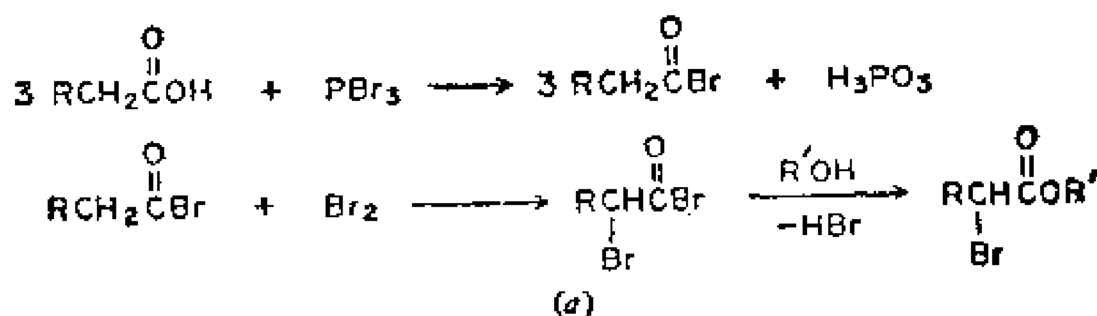


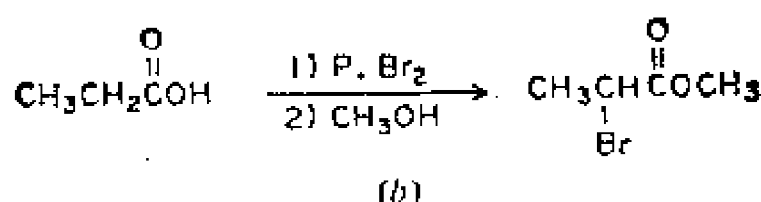
图11.61 Harries臭氧化分解反应

11.62 Hell-Volhard-Zelinsky反应 Hell-Volhard-Zelinsky Reaction

〔C. Hell, *Ber.*, 14, 891(1881); J. Volhard, *Ann.*, 242, 141(1887); N. Zelinsky, *Ber.*, 20, 2026(1887).〕

用三溴化磷和溴从羧酸经过溴代酰溴来制备α-溴代酯的方法。由于酯不能直接溴化，因此该法特别有用。





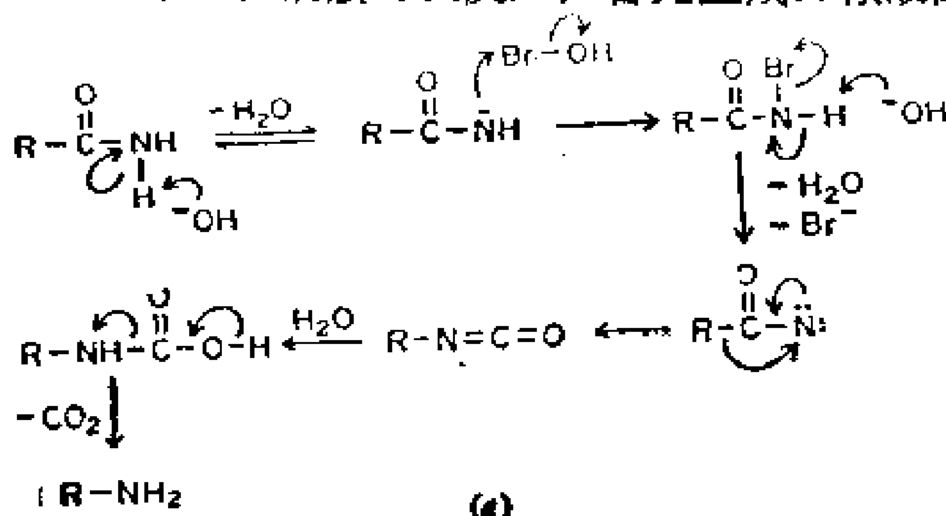
(*a*) 一般图示　(*b*) α-溴代丙酸甲酯的合成

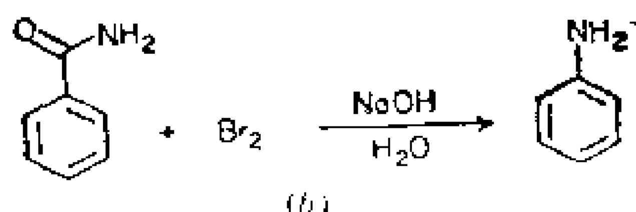
图11.62 Hell-Volhard-Zelinsky反应

11.63 Hofmann 降解 Hofmann Degradation

〔A.W. Hofmann, *Ber.*, 14, 2725(1881).〕

在碱性溶液中，使酰胺与溴反应，首先生成异氰酸酯，再





(*a*) 一般图示　(*b*) 苯甲酰胺转变为苯胺

图11.63 Hofmann降解

转变成胺的反应。又叫 Hofmann重排。总的反应，形式上是酰胺脱去羰基。

11.64 Hofmann 消除 Hofmann Elimination

〔A.W. Hofmann, *Ber.*, 14, 659(1881).〕

季铵碱热解生成烯的反应。当可能得到几种产物时，将形成取代程度最小的烯烃（见10.36）。开始的化合物是胺，用过量的CH_3I使之烷基化，转变为四级铵盐，因此，这个过程又叫做彻底甲基化。

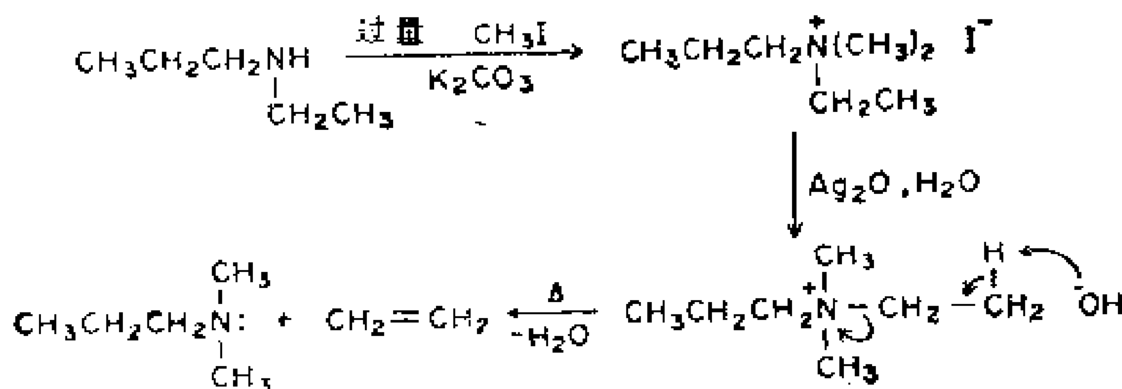
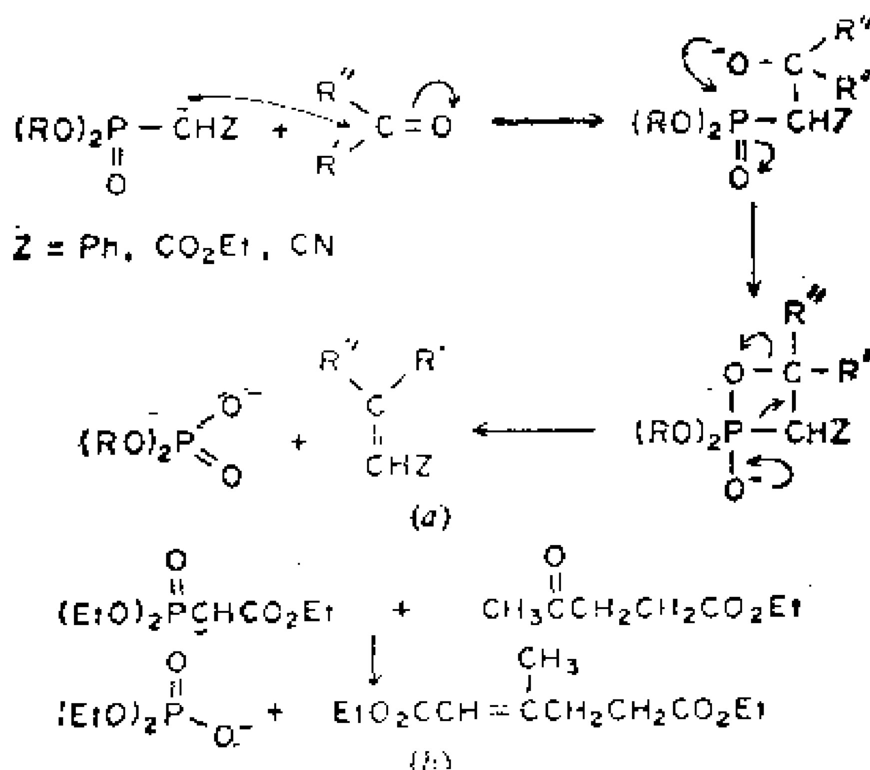


图11.64 Hofmann消除

11.65 Horner-Emmons 反应 Horner-Emmons Reaction

〔L. Horner, H. Hoffman, and H. G. Wippel, *Ber.*, 91, 61(1958); W.S. Wads-worth and W. D. Emmons, *J. AmChem. Soc.*, 83, 1733(1961).〕

将醛或酮的羰基转变为烯基的方法。反应是磷酸酯碳负离子进攻羰基化合物，如4-氧代戊酸乙酯可转变为3-甲基-2-己烯-1,6-二羧酸二乙酯。这些反应是改良Wittig反应（见11.140）。如从酮开始，该反应一般可得到较高的产率，而且反应的含磷付产物是水溶性的。



(a)一般图示　(b)α，β不饱和酯的合成

图11.65　Horner-Emmons反应

11.66 Houben-Hoesch 反应　Houben-Hoesch Reaction

〔K. Hoesch, *Ber.*, 48,1122(1915); J. Houben *Ber.*, 59,2878(1926).〕

在酸性条件下，脂肪族腈与酚（或其甲基醚）缩合以制备

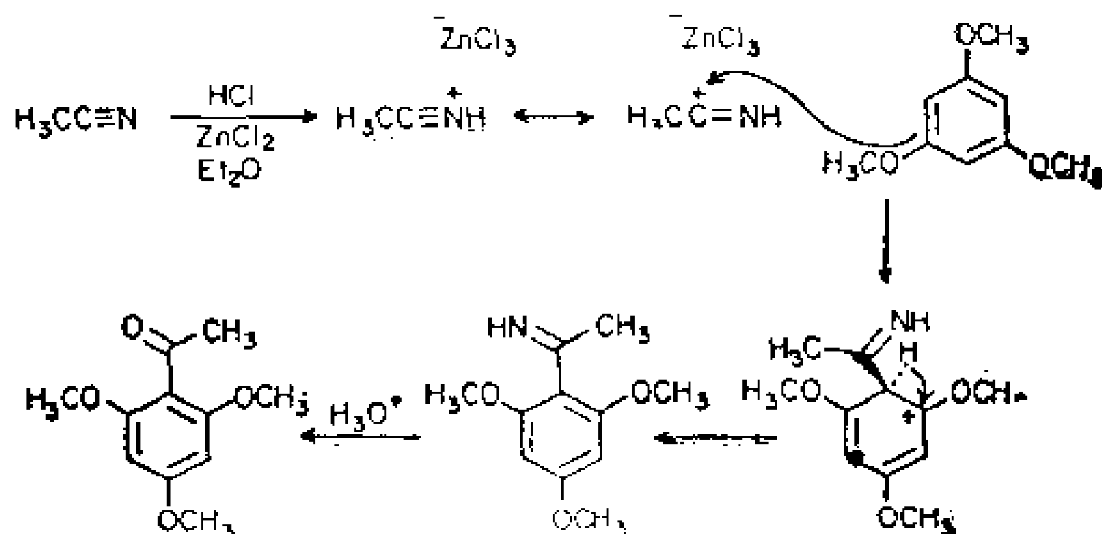


图11.66　Houben-Hoesch反应

酰基酚类（或其甲基醚类）的反应。

11.67 Hunsdiecker 反应 Hunsdiecker Reaction

〔C. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker, and E. Vogt, U.S. Patent 2,176,181(1939); *C. A.*, 34,1635 (1940).〕

在四氯化碳中，脂肪或芳香酸的银（或汞）盐与溴作用得到烷基或酰基溴化物的反应。

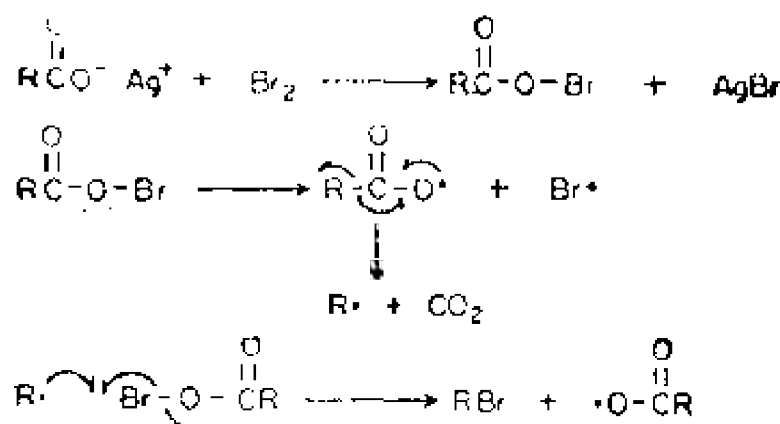
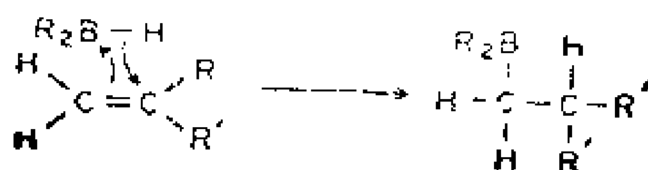


图11.67 Hunsdiecker反应

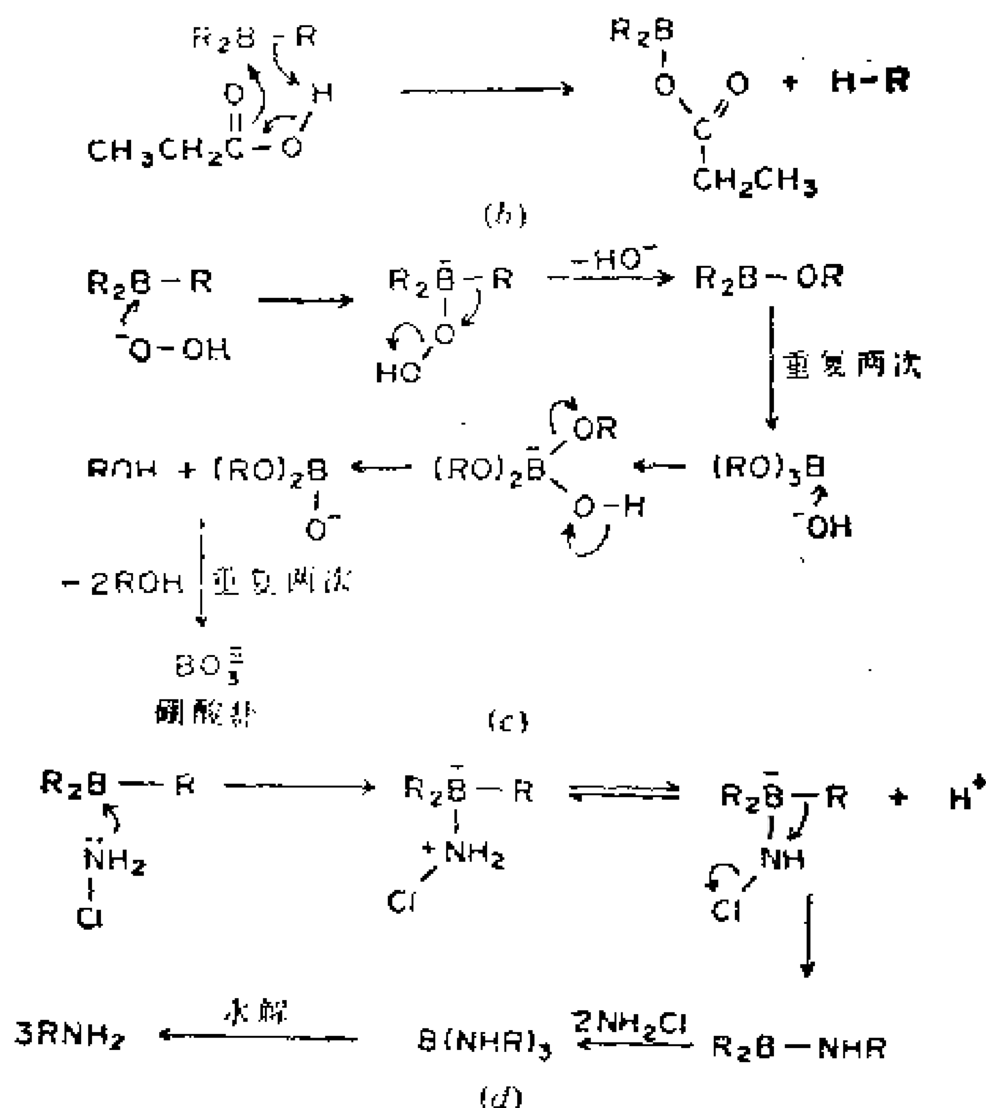
11.68 硼氢化 Hydroboration

硼氢化物按反马氏规则，与烯烃、丙二烯和乙炔类进行协同和顺式加成，制备有机硼烷的反应、这些有机硼烷在烷烃、醇、胺以及其它类官能团化合物上有合成方面的用途。



反马式加成

(a)



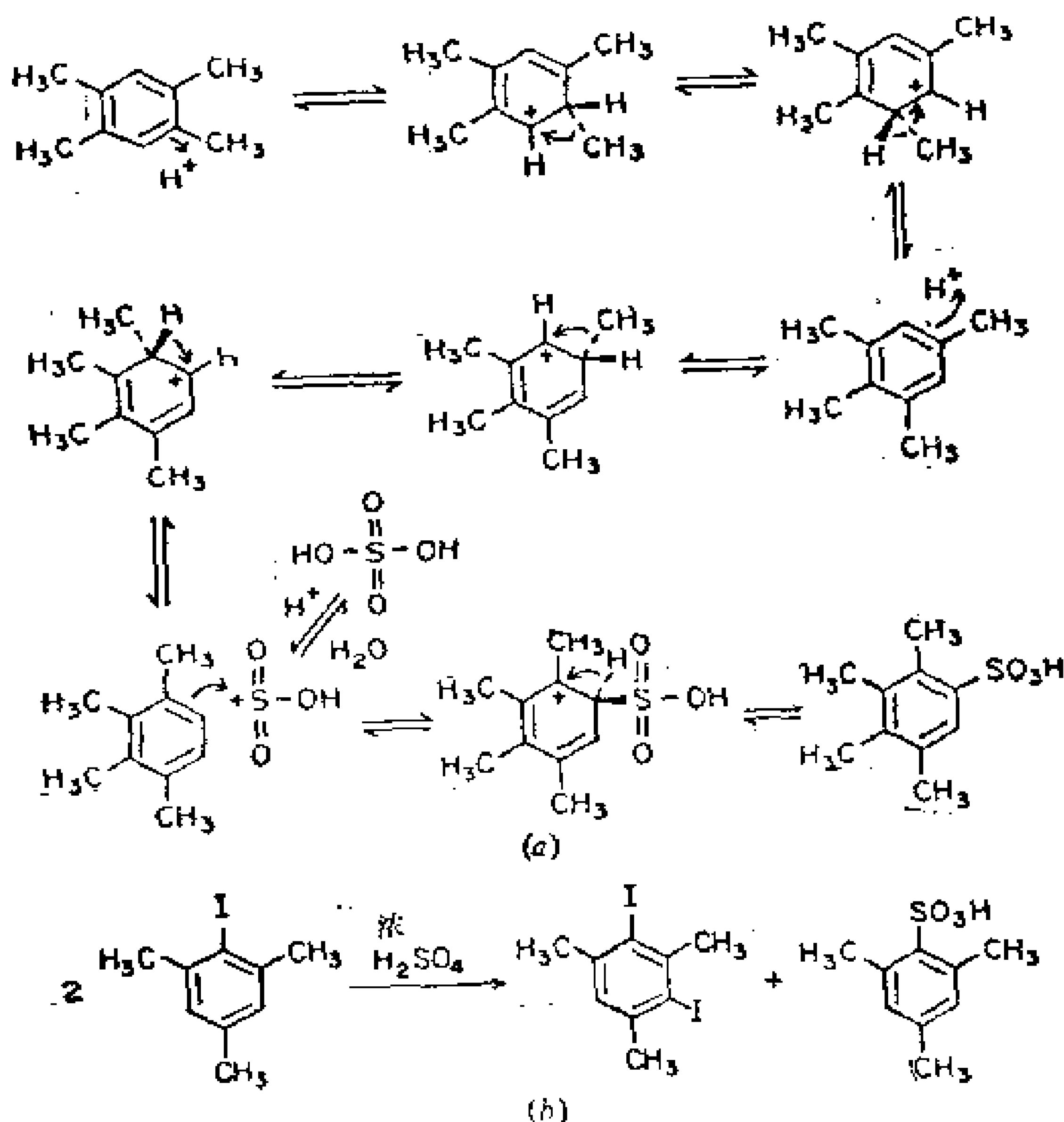
(*a*) 硼氢化物与烯加成，接着转变为 (*b*) 烷 (*c*) 醇 (*d*) 胺。

图11.68 硼氢化反应

11.69 Jacobsen 反应 Jacobsen Reaction

〔O. Jacobsen, *Ber*., 19, 1209(1886).〕

多甲基苯与浓硫酸作用得到重排的多甲苯磺酸的反应。下一步的反应可脱去磺酸基。在同样条件下，可使卤代多甲基苯进行分子间卤素的转移。

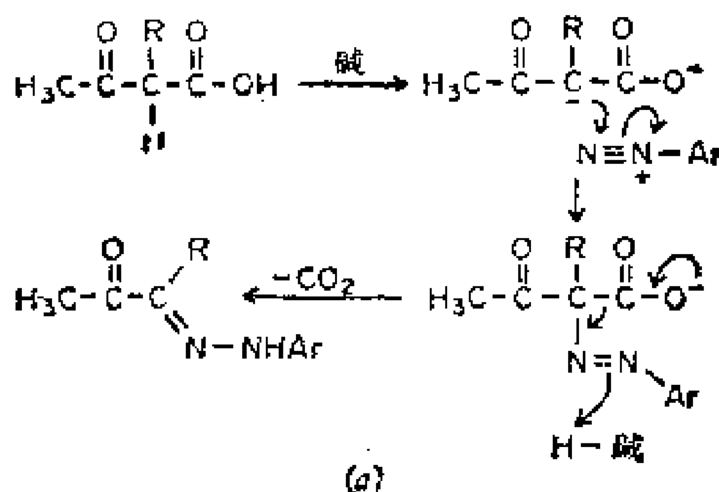


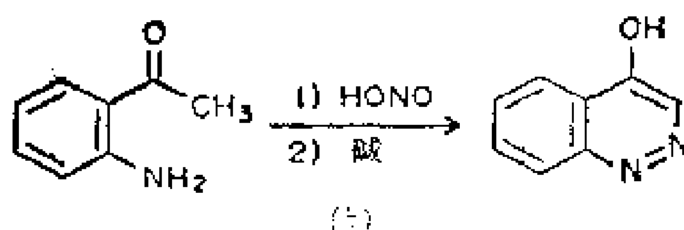
(a) 芳烃的反应 (b) 芳基碘的反应

图11.69 Jacobsen反应

11.70 Japp-Klingemann 反应 Japp-Klingemann Reaction
〔F.R. Japp and F. Klingemann, *Ann.*, 247,190 (1888).〕

重氮基正离子与失去活泼氢原子衍生出的一个稳定化碳负离子作用，形成了腙类化合物的反应。该反应也可在分子内进行。





(a) 分子间　(b) 分子内

图11.70　Japp-Klingemann反应

11.71　Kiliani-Fischer 氰醇合成　Kiliani-Fischer Cyanohydrin Synthesis

〔H. Kiliani, *Ber.*, 18, 3066(1885); E. Fischer, *Ber.*, 22, 2204 (1889).〕

将一个醛糖转变为一个高一级同系物的合成反应。增加的碳原子是由氰根负离子供给，反应中间体是氰醇。

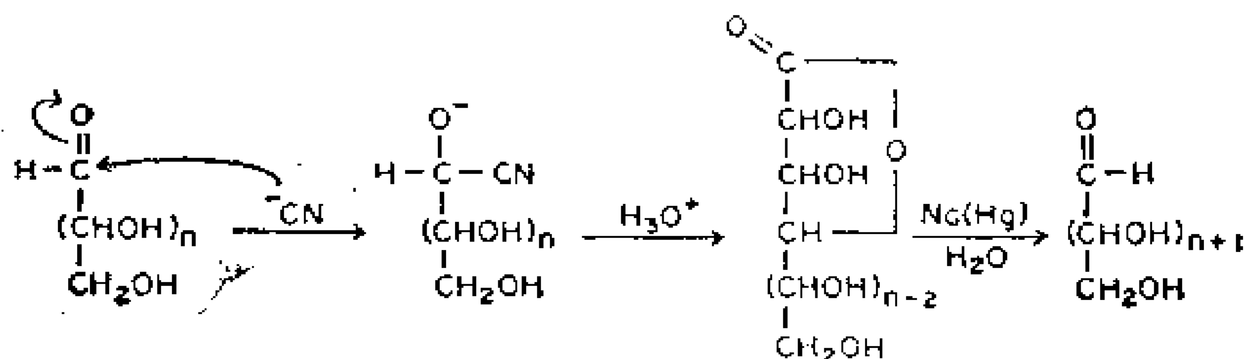


图11.71　Kiliani-Fischer　氰醇合成

11.72　Knorr-Paal 合成　Knorr-Paal Synthesis

〔L.Knorr, *Ber.*, 18,299(1885); C.Paal, *Ber.*, 18,367(1885).〕

应用适当的无机脱水剂使1,4-二酮类转变为呋喃、吡咯和噻吩类化合物的反应。

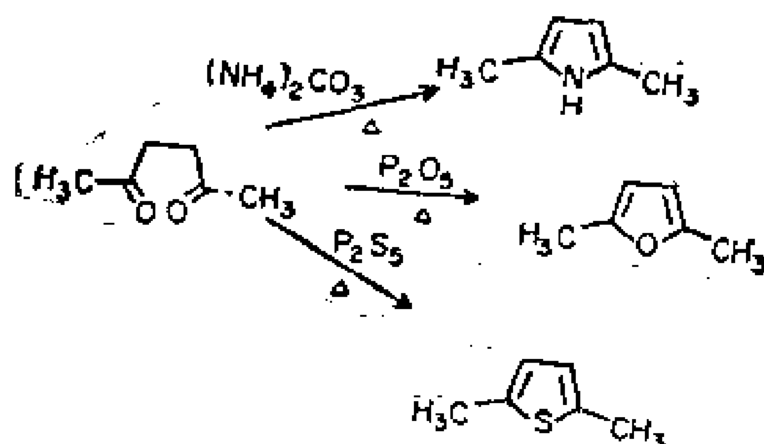


图11.72 Konrr-Paal合成

11.73 Knoevenagel 反应 Knoevenagel-Reaction

〔E. Knoevenagel, *Ber.*, 31,2596(1898).〕

丙酸及其酯与醛或酮的胺催化合成α,β-不饱和酸的反应。

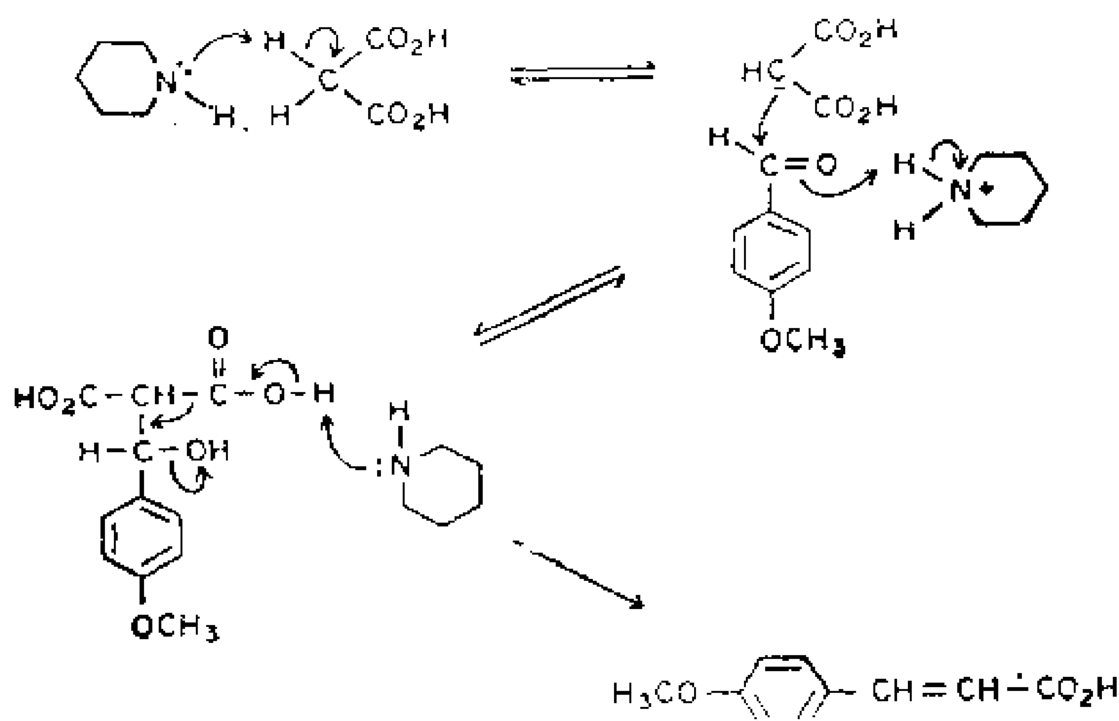


图11.73 Knoevenagel反应

可以用其它含有活泼氢原子的化合物代替丙二酸酯。

11.74 Koch-Haaf 反应 Koch-Haaf Reaction

〔Von H. Koch and W. Haaf, *Ann.*, 618, 251 (1958).〕

烯烃溶解在浓硫酸中，通入一氧化碳，再用水骤冷之，以制得带侧链羧酸的反应。

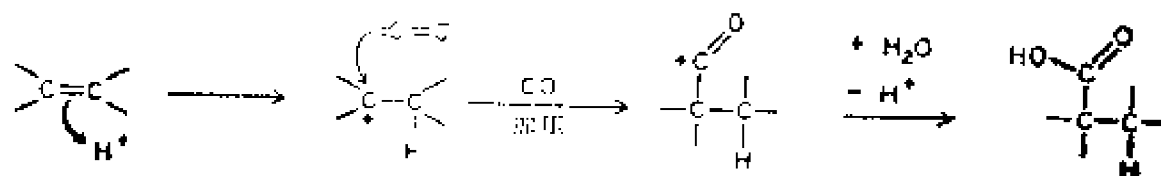
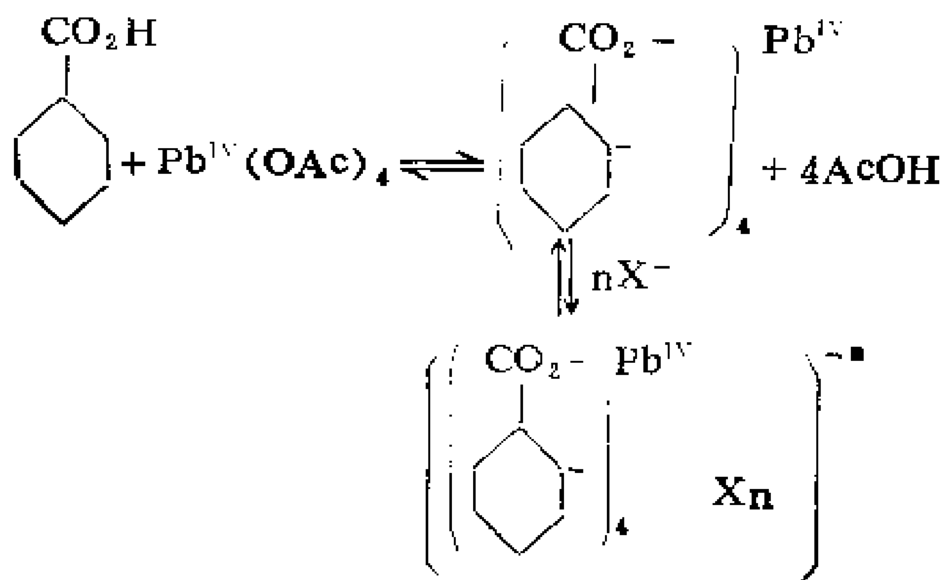


图11.74 Koch-Haaf反应

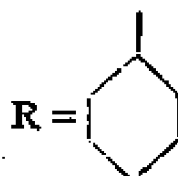
11.75 Kochi 反应 Kochi Reaction

〔J.K.Kochi, *J. Am. Chem Soc.*, 87, 2500 (1965).〕

羧酸与四乙酸铅和氯化锂作用，使羧基被卤素取代的反应。



卤代物的配合物



引发阶段：

$$[(RCO_2)_4Pb^{IV}X_n]^{-n} \rightarrow R\cdot + CO_2 + [(RCO_2)_3Pb^{III} \times X_n]^{-n}$$

$$\rightarrow X\cdot + [(RCO_2)_4Pb^{III}X_{n-1}]^{-n}$$

增长阶段：

多的 $$R\cdot + [(RCO_2)_4Pb^{IV}X_n]^{-n} \rightarrow RX + [(RCO_2)_4Pb^{III} \times X_{n-1}]^{-n}$$

少的 $$X\cdot + [(RCO_2)_4Pb^{IV}X_n]^{-n} \rightarrow X_2 + [(RC_2O)_4Pb^{III}X_{n-1}]^{-n}$$

$$[(RCO_2)_4Pb^{IV}X_{n-1}]^{-n} \rightarrow R\cdot + CO_2 + [(RCO_2)_3Pb^{II}X_{n-1}]^{-n}$$

$$[(RCO_2)_3Pb^{IV}X_n]^{-n} \rightarrow X\cdot + [(RCO_2)_3Pb^{II}X_{n-1}]^{-n}$$

$$R\cdot + X_2 \rightarrow RX + X\cdot$$

终止阶段：

$$R\cdot + [(RCO_2)_3Pb^{III}X_n]^{-n} \rightarrow RX + [(RCO_2)_3Pb^{II}X_{n-1}]^{-n}$$

图11.75 Kochi反应（n = 1,2）

11.76 Kolbe 烃合成 Kolbe Hydrocarbon Synthesis

[H.Kolbe, *Ann*, 69,257(1849).]

羧酸盐的电解得到偶合产物——烃（R—R）的反应。如丁烷的制备。

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \xrightarrow[\text{阳极}]{-e^-} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdot \longrightarrow R\cdot + CO_2$$

$$2R\cdot \longrightarrow R-R$$

(*a*)

$$2CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- \xrightarrow[\text{阳极}]{-2e^-} CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2CO_2$$

(*b*)

(*a*) 一般图示 (*b*) 丁烷的合成

图11.76 Kolbe烃合成

11.77 Kostanecki 反应 Kostanecki Reaction

〔S. von Kostanecki and A. Rozycki, *Ber.*, 34, 102(1901).〕

邻-乙酰基酚的O-乙酰化，接着在碱催化下环合来合成色酮类和香豆素类的反应。

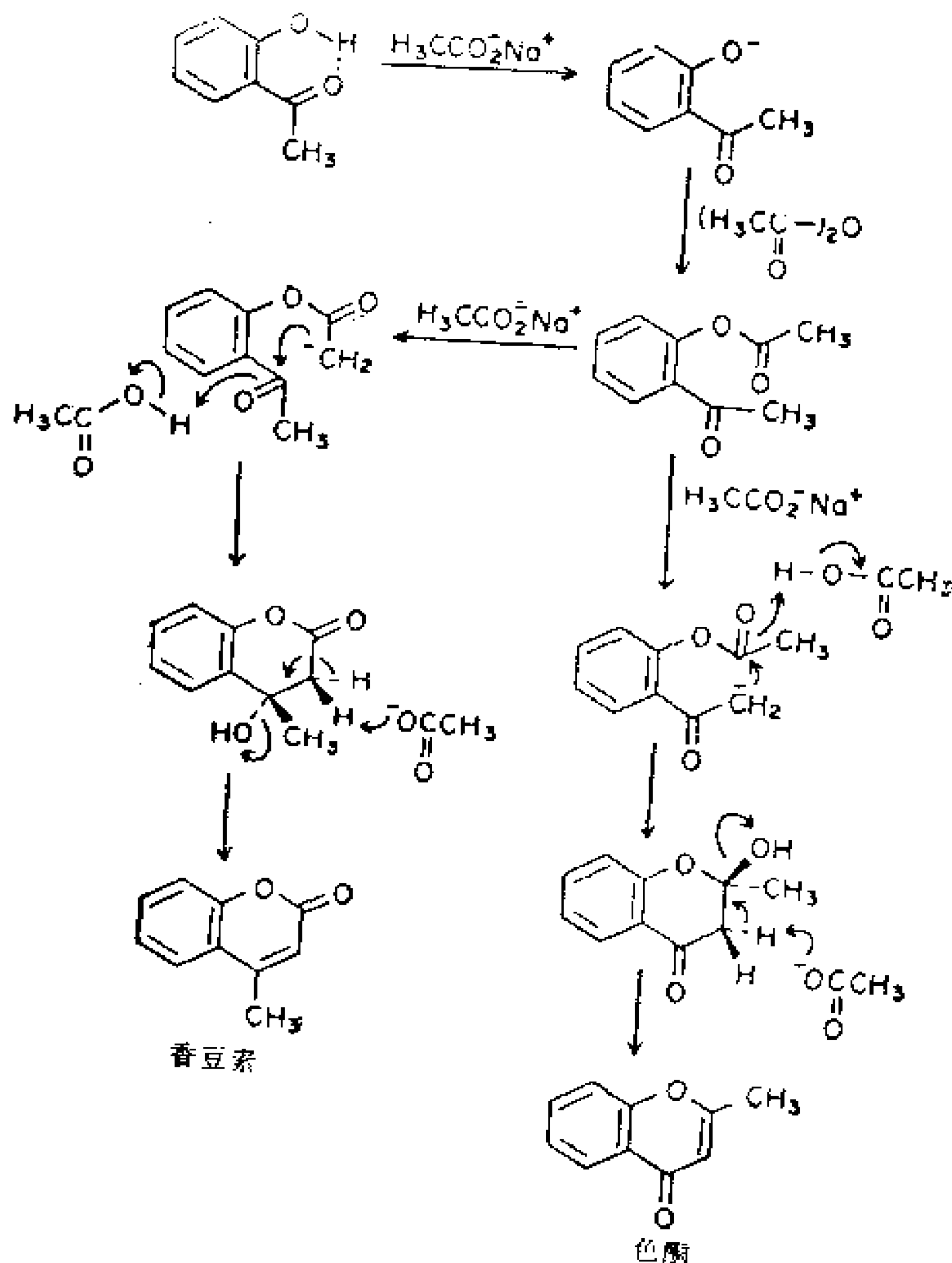


图11.77 Kostanecki 反应

11.78 Kröhnke 醛合成 Kröhnke Aldehyde Synthesis

〔F. Kröhnke and E. Börner, *Ber.*, 69, 2006 (1936).〕

氯苄与吡啶作用所得吡啶鎓盐，再与对亚硝基二甲苯胺反应生成硝酮。最后将硝酮水解即得苯甲醛。

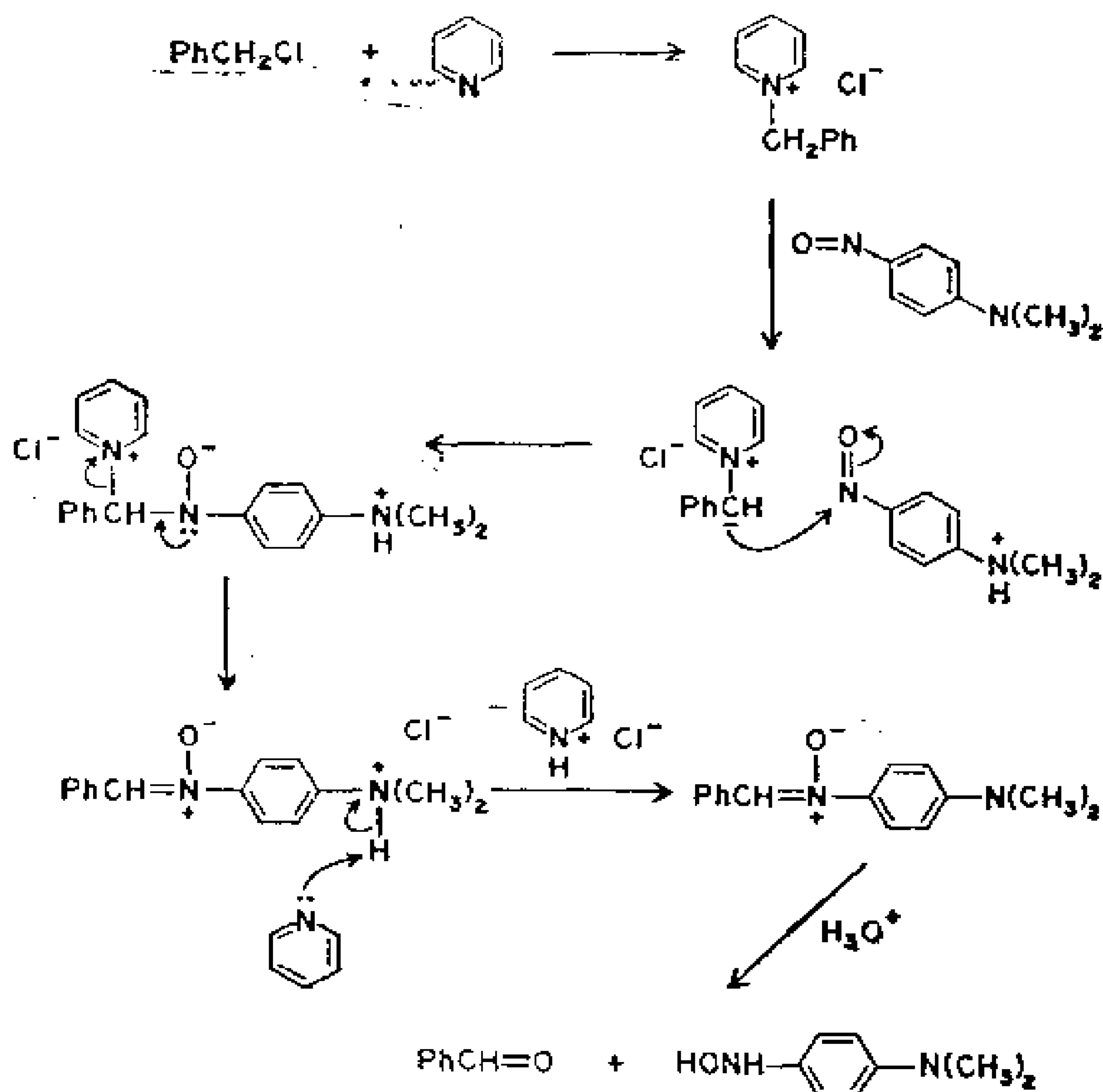


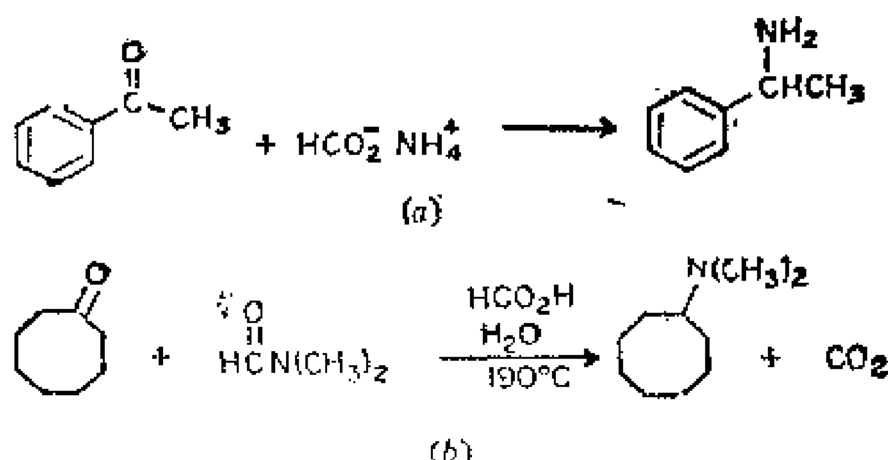
图11.78 Kröhnke醛合成

11.79 Leuckart 反应 Leuckart Reaction

〔R. Leuckart, *Ber.*, 18, 2341(1885).〕

酮与甲酸铵或二甲基甲酰胺作用制备胺类的反应。甲胺类

化合物同样可通过改进的 Eschweiler-Clarke 反应来制备（见11.42）。



(a) 酮与甲酸铵反应 (b) 酮与二甲基甲酰胺反应

图11.79 Leuckart 反应

11.80 Lossen 重排 Lossen Rearrangement

〔W. Lossen, *Ann.*, 161, 347(1872).〕

异羟肟酸的脱水发生Hofmann型重排反应。产物是比原来的异羟肟酸少一个碳原子的胺。

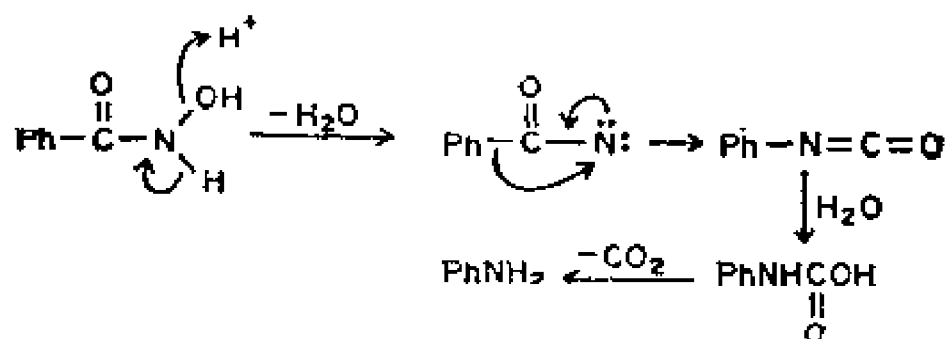


图11.80 Lossen重排

11.81 Madelung 吲哚合成 Madelung Indole Synthesis

〔W. Madelung, *Ber.*, 45, 1128(1912).〕

在碱催化下，N-酰基-0-甲苯胺类的热环化合成吲哚的反应。

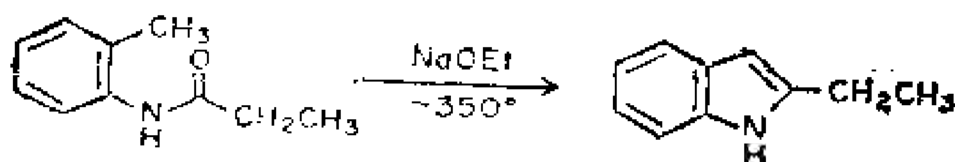


图11.81 Madelung吲哚合成

11.82 McFadyen-Stevens 反应 McFadden-Stevens Reaction

〔J.S. McFadyen and T.S. Stevens, *J.chem.Soc.*, 584(1936).〕

在高温、碱催化下，由N-芳酰基-N′-苯磺酰肼转变为相应于芳酰基结构的醛的反应。

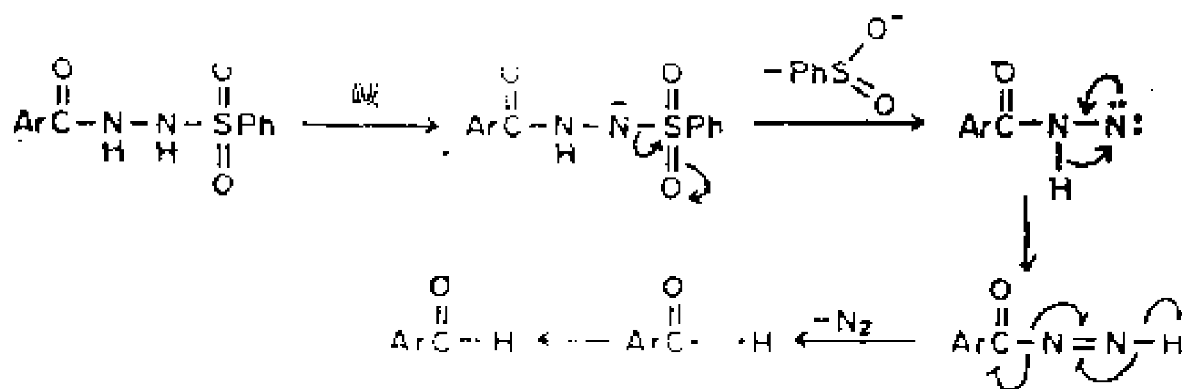
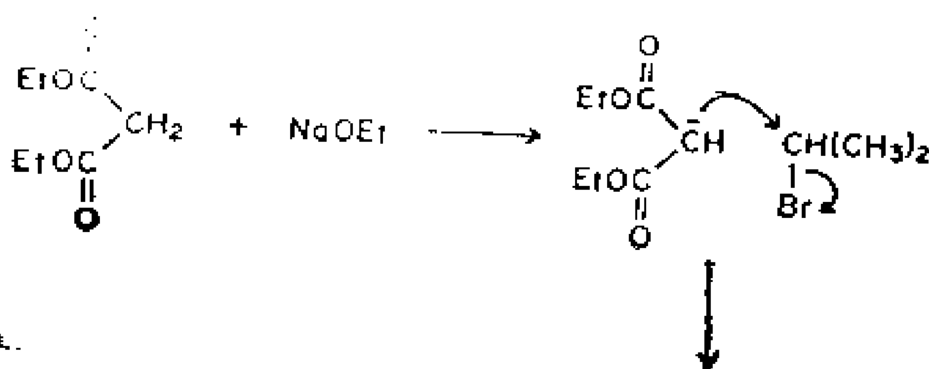
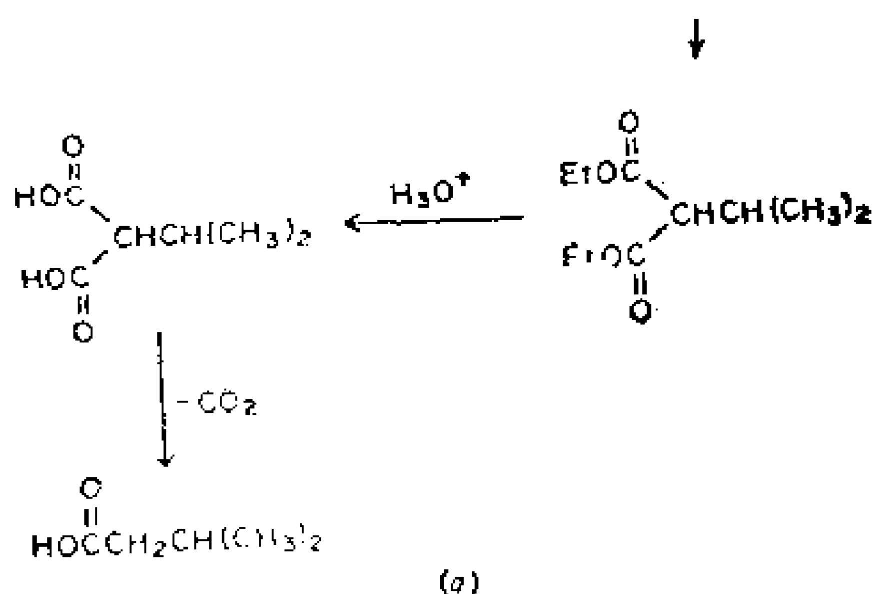


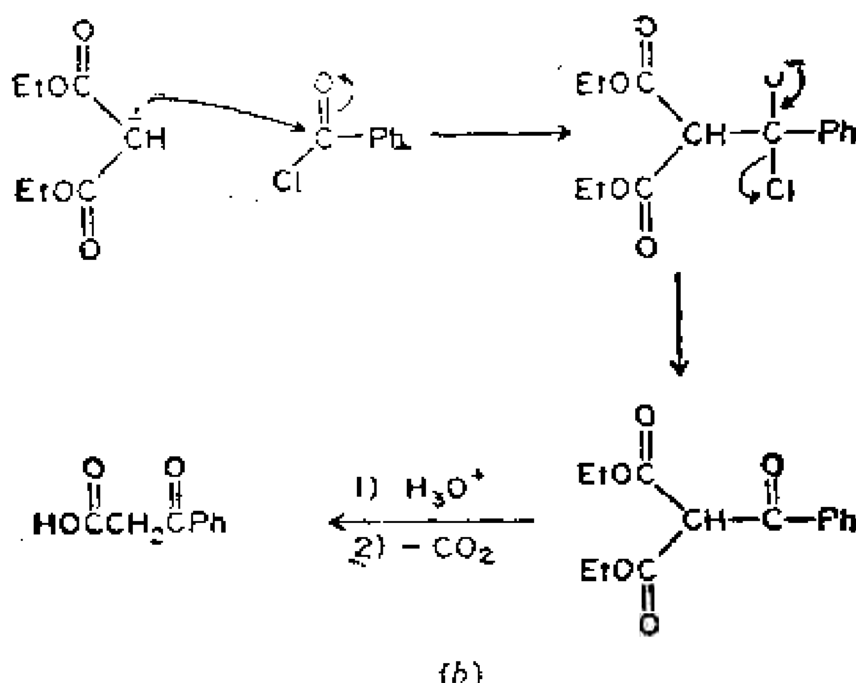
图11.82 McFadyen-Stevens 反应

11.83 丙二酸酯合成 Malonic Ester Synthesis

应用丙二酸酯的烷基化或酰基化产物，经过酸性水解，脱羧合成得到取代乙酸的反应。







(a) 烷基化 (b) 酰基化

图11.83 丙二酸酯合成

11.84 Mannich 反应 Mannich Reaction

〔C. Mannich and W. Krcsche, ***Arch. Pharm.*** 250, 647(1912).〕

酮的α-活泼氢原子被$-CR_2'-NR_2$基取代的反应。由于该反应是通过了亚胺鎓离子（$>C=\overset{+}{N}<\longleftrightarrow>\overset{+}{C}-\ddot{N}<$）去进攻酮中的烯醇型结构，因此亚胺鎓离子与酚、芳醚、吡咯和吲哚等

化合物中富电子的双键反应，同样也属于Mannich反应的范围。

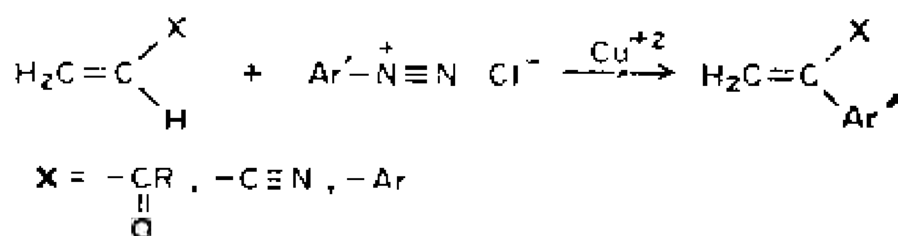
(a) 与环己酮 (b) 与吲哚

图11.84 Mannich反应

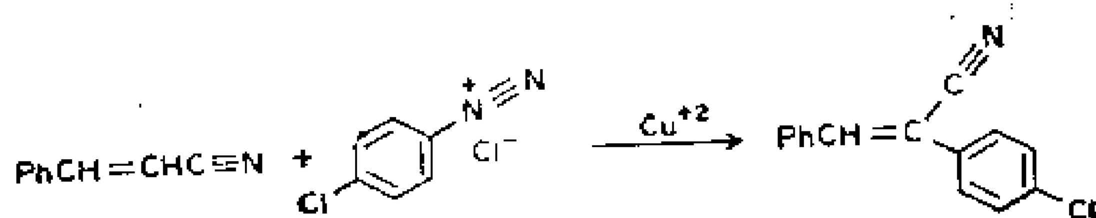
11.85 Meerwein 芳基化反应 Meerwein Arylation Reaction

〔H. Meerwein, E. Büchner, and K. van Emster, *J. Prakt. Chem.*, 〔2〕 152, 237(1939).〕

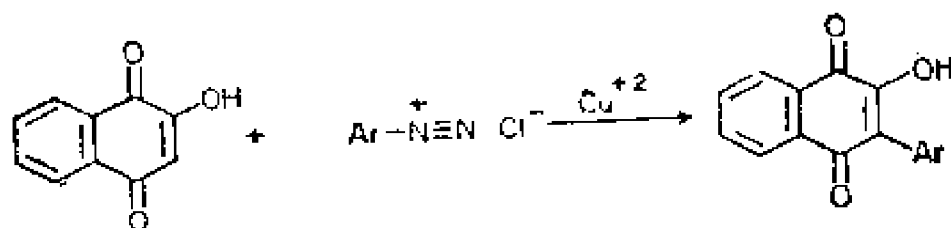
在铜盐存在下，重氮盐使乙烯基上的活化氢原子被芳基置换的反应。



(a)



(b)



(c)

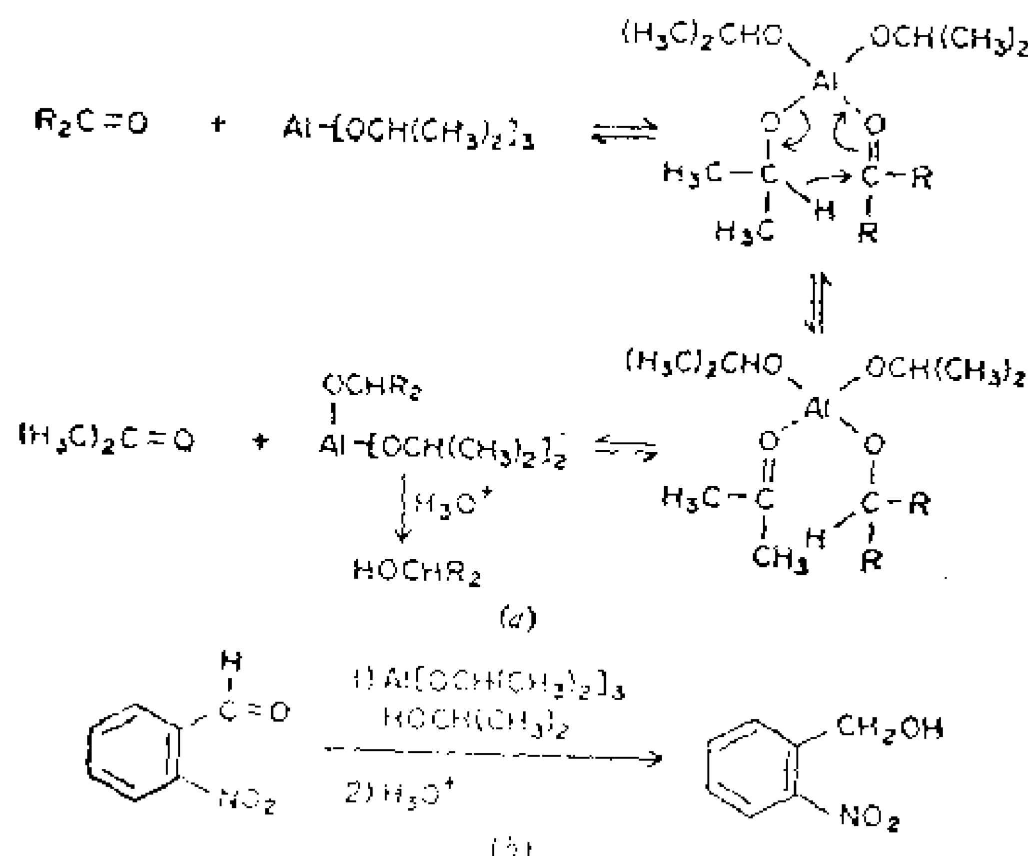
(a)一般图示 (b)与取代的苯乙烯 (c)与取代的萘醌

图11.85 Meerwein 芳基化反应

11.86 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原 Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction

〔H. Meerwein and R. Schmidt, *Ann.*, 444, 221(1925); W. Ponndorf, *Angew.* Chem., 39,138(1926);A. Verley, *Bull. Soc. Chem., France*, 〔4〕37, 537, 871(1925).〕

酮或醛的羰基被异丙醇铝还原的反应。它的逆反应是在烷氧基铝的存在下伯醇或仲醇氧化成羰基化合物，即 Oppenauer 氧化。



(a) 酮的还原　(b) 醛的还原

图11.86 Meerwein-Ponndorf-Verley还原

11.87 Meyer-Schuster 重排 Meyer-Schuster Rearrangement

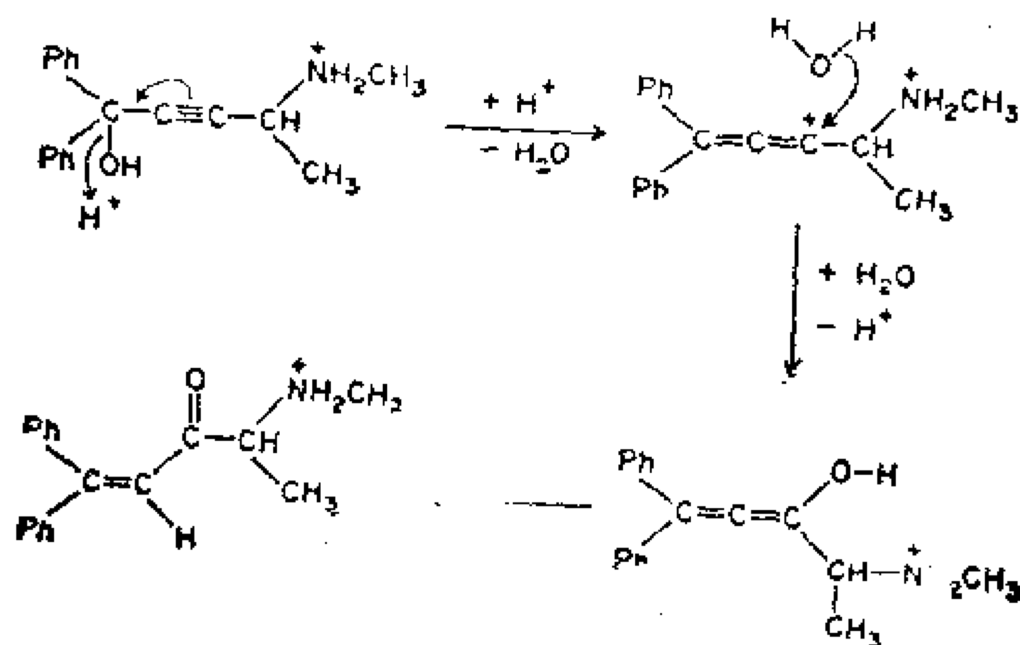


图11.87 Meyer-Schuster重排

〔K. H. Meyer and K. Schuster, *Ber.*, 55, 819 (1922).〕

在酸的催化下，取代的炔丙醇发生重排，经过丙二烯中间体转变为α,β—不饱和酮的反应。如从炔-1-醇开始可得到醛。

11.88 Meyers 醛合成 Meyers Aldehyde Syntheis

〔A. I. Meyers, A. Nabeya, H. Adickes, and I. Politzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 763 (1969).〕

由卤代烷（R′X）制备醛（$R'CH_2CHO$）的反应。反应过程先是2-锂甲基-四氢-3-噁嗪的偶合反应，继之以还原和水解反应。

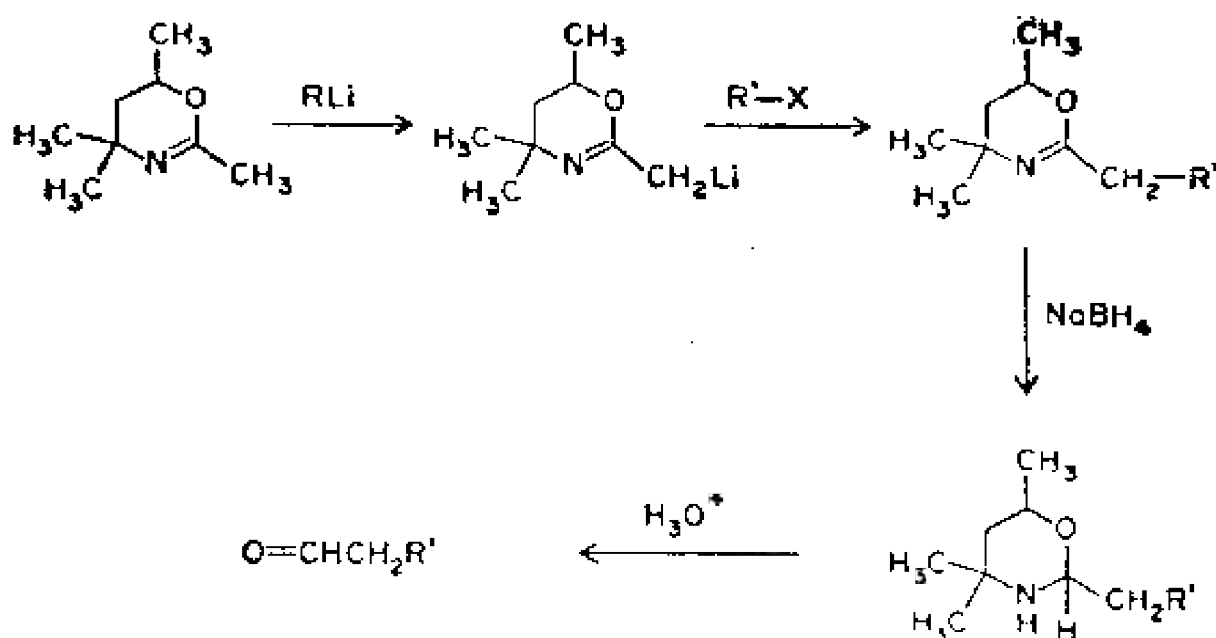


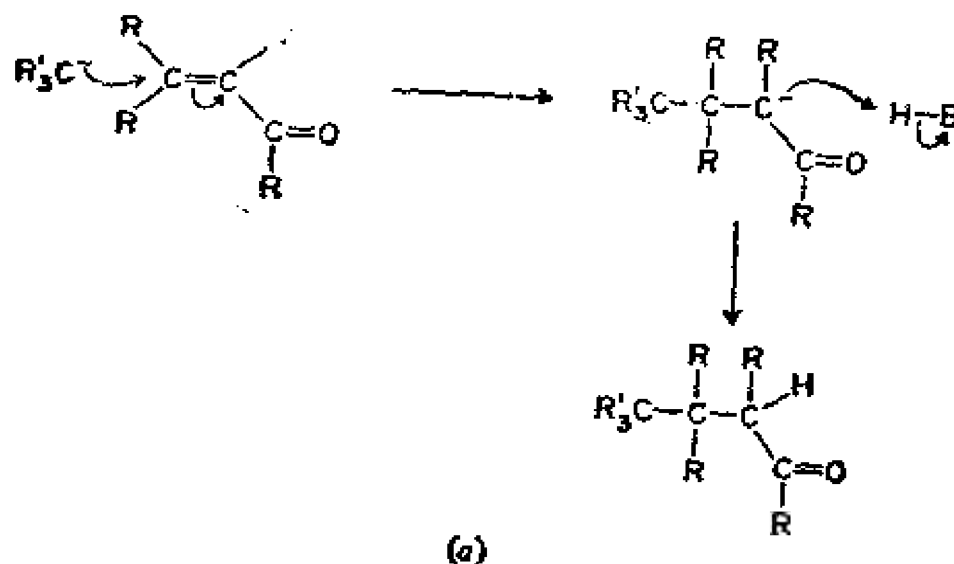
图11.88 Meyers醛合成

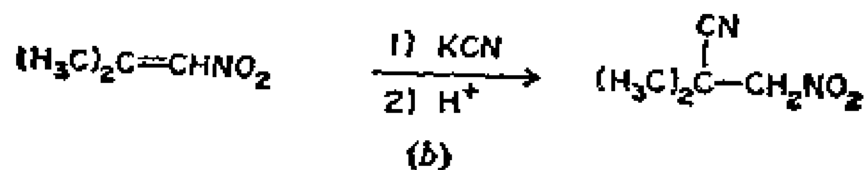
11.89 Michael 加成 Michael Addition

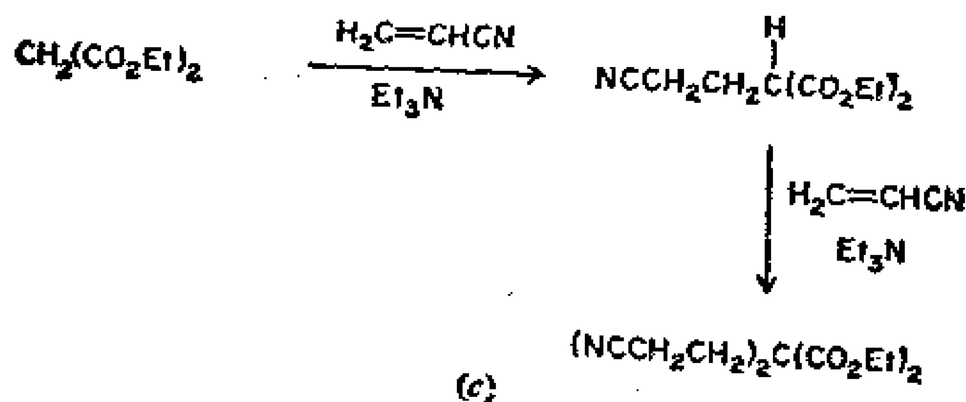
〔A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, 〔2〕 35, 349 (1887).〕

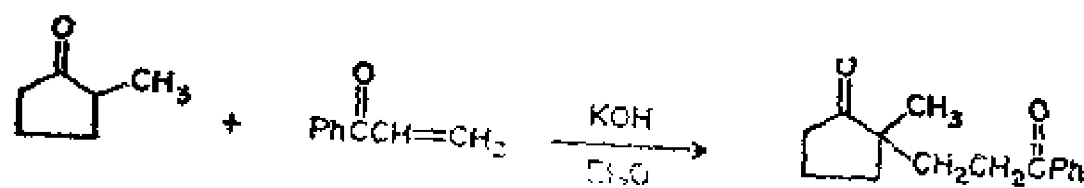
碳负离子加成到缺电子的碳碳双键上的反应。烯键一般是

共轭体系的一部分。下面列举的各种反应物组合都包括上述的基本过程。







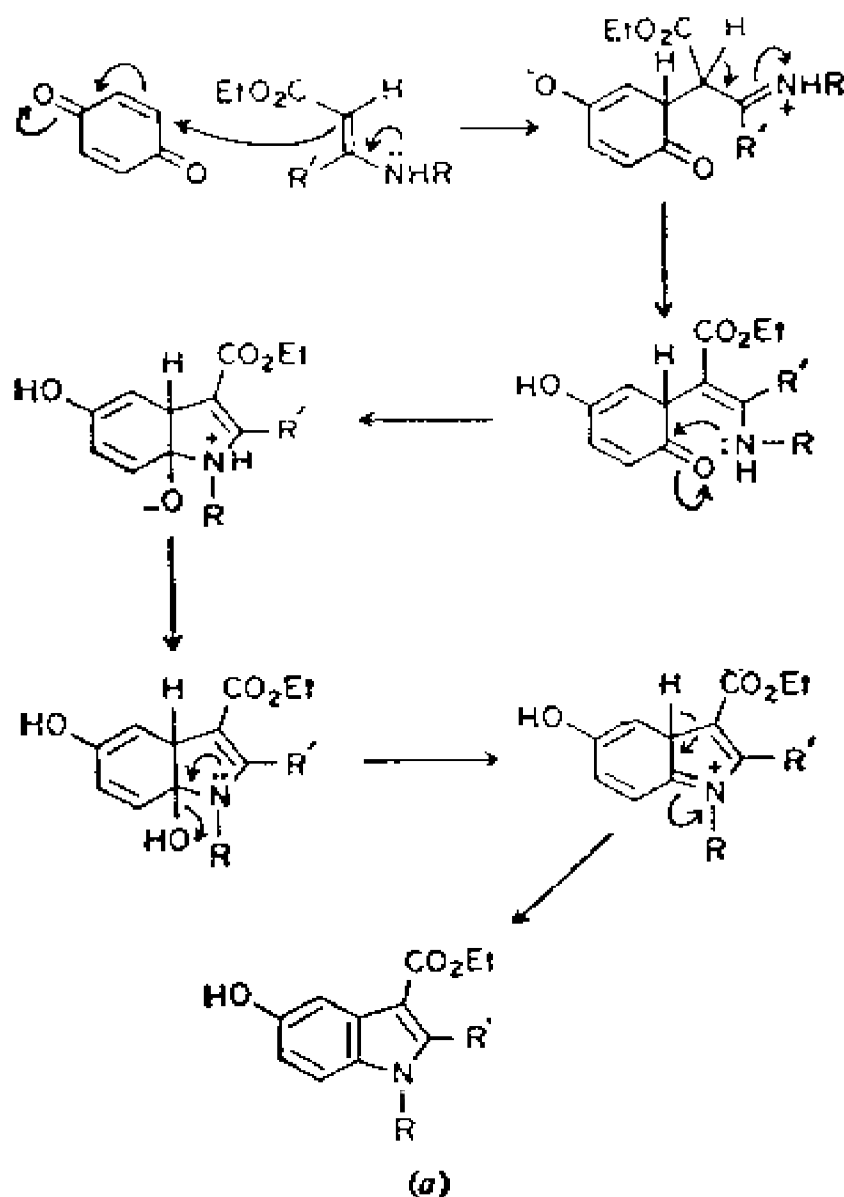


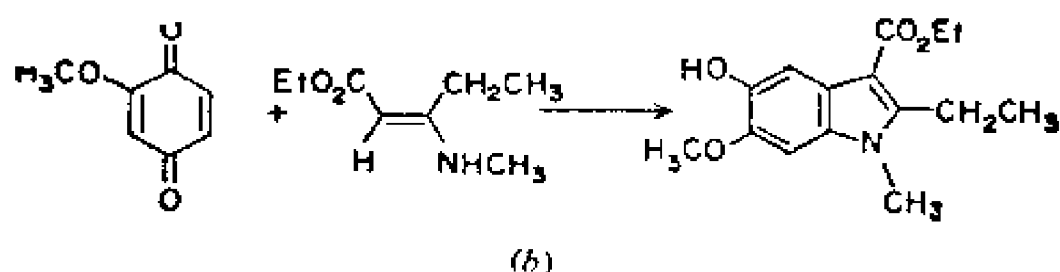
(a) 一般图示　(b) 与α,β—不饱和硝基化合物
(c)与α,β—不饱和腈　(d)与α,β—不饱和羰基化合物

图11.39　Michael加成

11.90 Nenitzescu 吲哚合成 Nenitzescu Indole Synthesis

〔C.D. Nenitzescu, *Bull. Soc. Chim. Romania*, **11**, 37(1929).〕





(*b*)

(*a*) 用对苯醌 (*b*)用取代的对苯醌

图11.90 Nenitzescu 吲哚合成

p-苯醌类和 β-氨基丙烯酸酯类之间的缩合合成取代的 5-羟基吲哚类化合物的反应。

11.91 NIH位移 NIH Shift

〔G. Guroff, J. W. Daly, D. M. Jerina, J. Renson, B. Witkop, and S. Undenfriend, *Science*, 157, 1524(1967).〕

在单氧化酶催化下，从烷基芳香化物形成芳烃氧化物，然后开环和重排。由于该反应广泛发生在生物系统中，并被国家

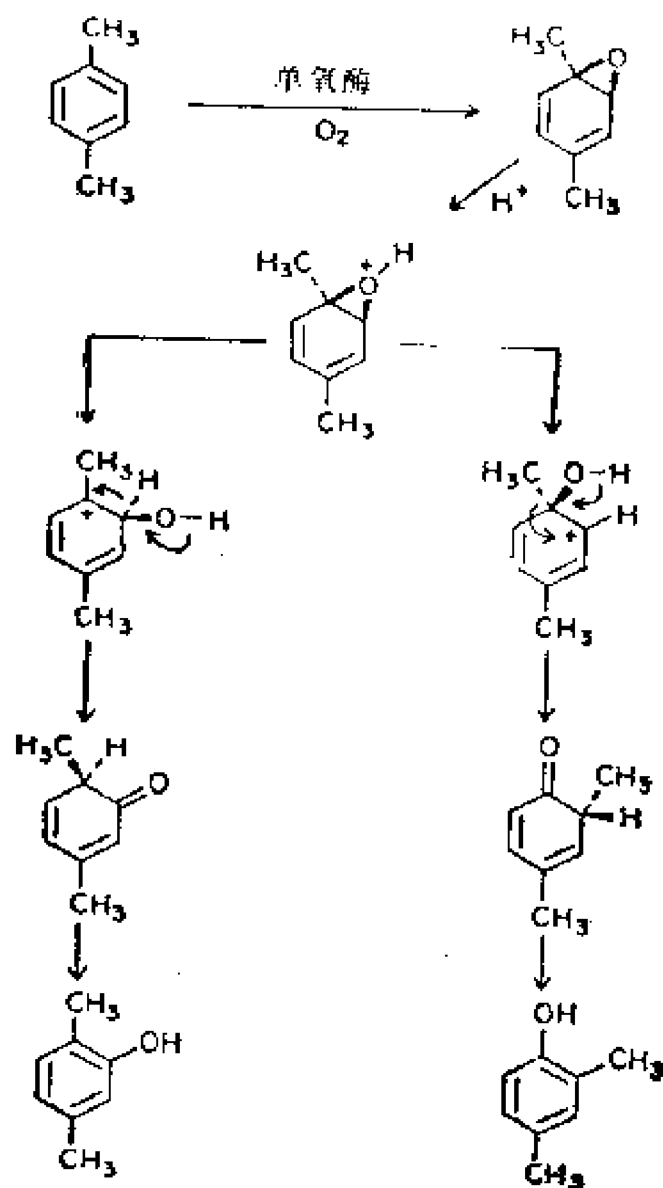


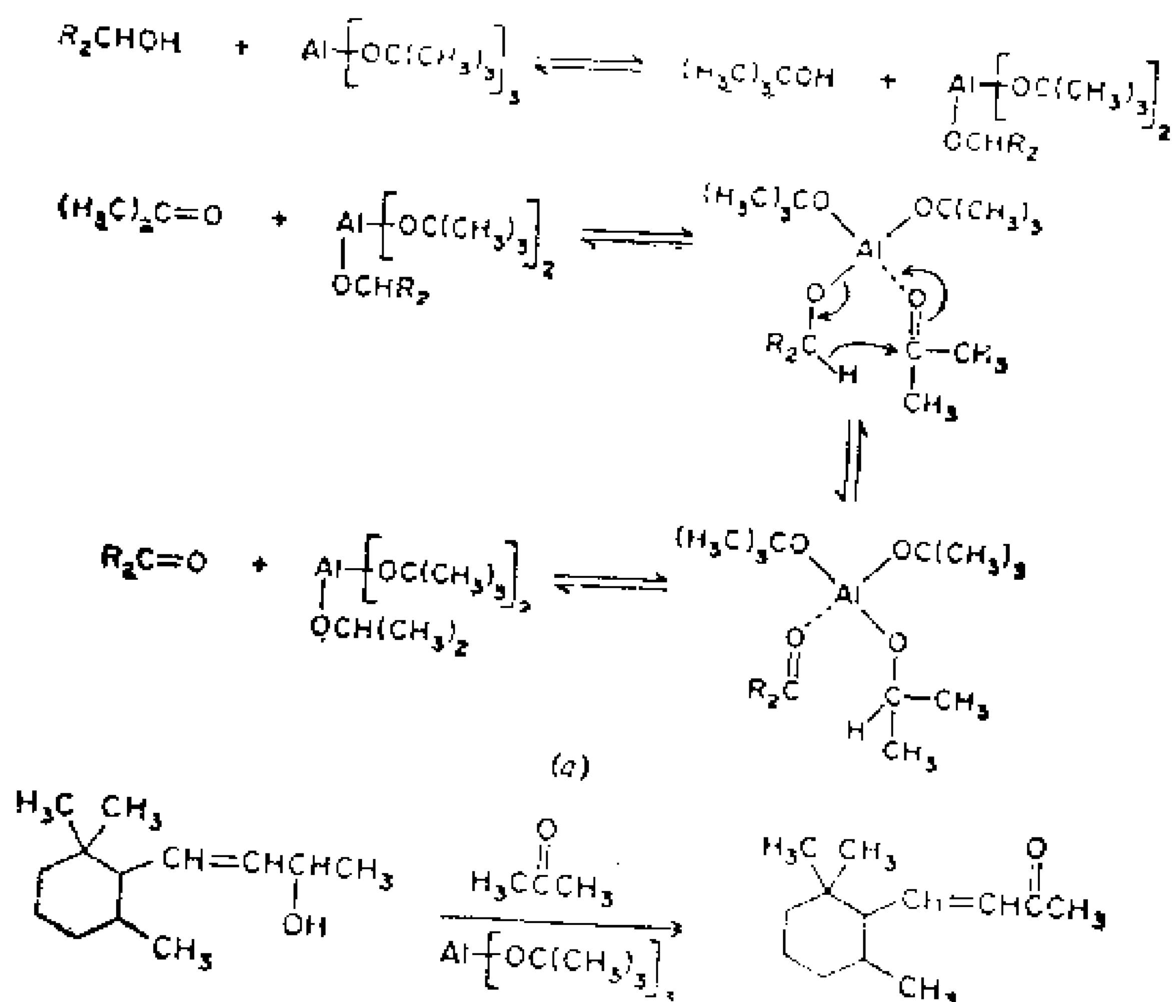
图11.91 NIH位移

健康局（National Institute of Health "NIH"）发现，因此命名为NIH位移。

11.92 Oppenauer 氧化 Oppenauer Oxidation

〔R.V. Oppenauer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56, 137(1937).〕

仲醇在烷氧基铝的催化氧化下，生成相应酮的反应。该反应是 Meerwein-Ponndorf-Verley 还原的逆反应，也是将烯丙基醇类氧化成 α, β-不饱和酮的好方法。



(a) 一般图示 (b) 烯丙基醇氧化

图11.92 Oppenauer氧化

11.93 Passerini 反应 Passerini Reaction

〔M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 51, 126

(1921).

异腈、羰基化合物和羧酸一起作用，合成 N-取代α-酰氧基羧酸酰胺的反应。

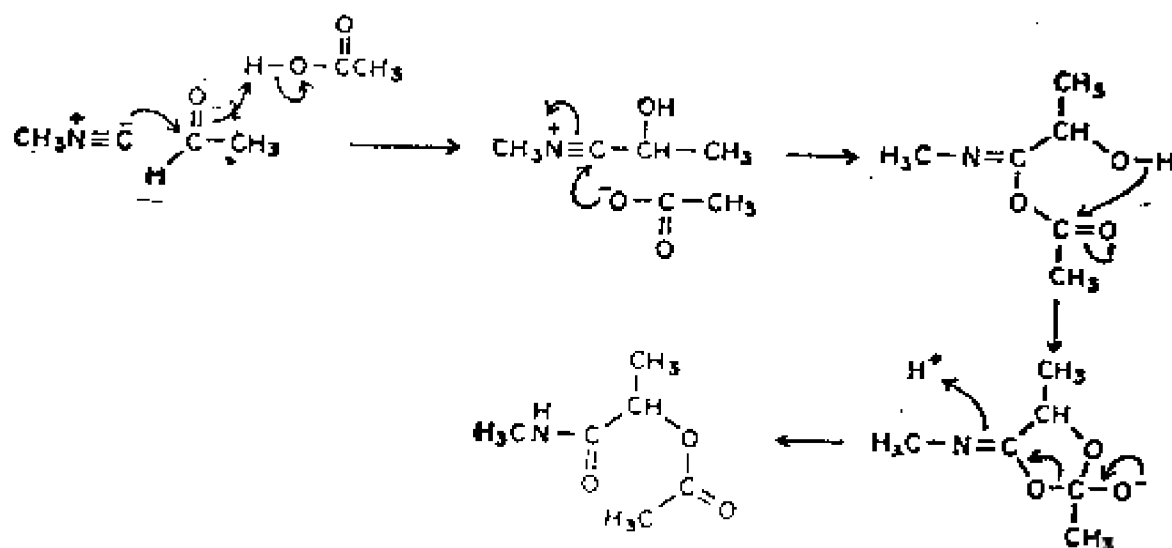


图11.93 Passerini反应

11.94 Pechmann 合成 Pechmann Synthesis

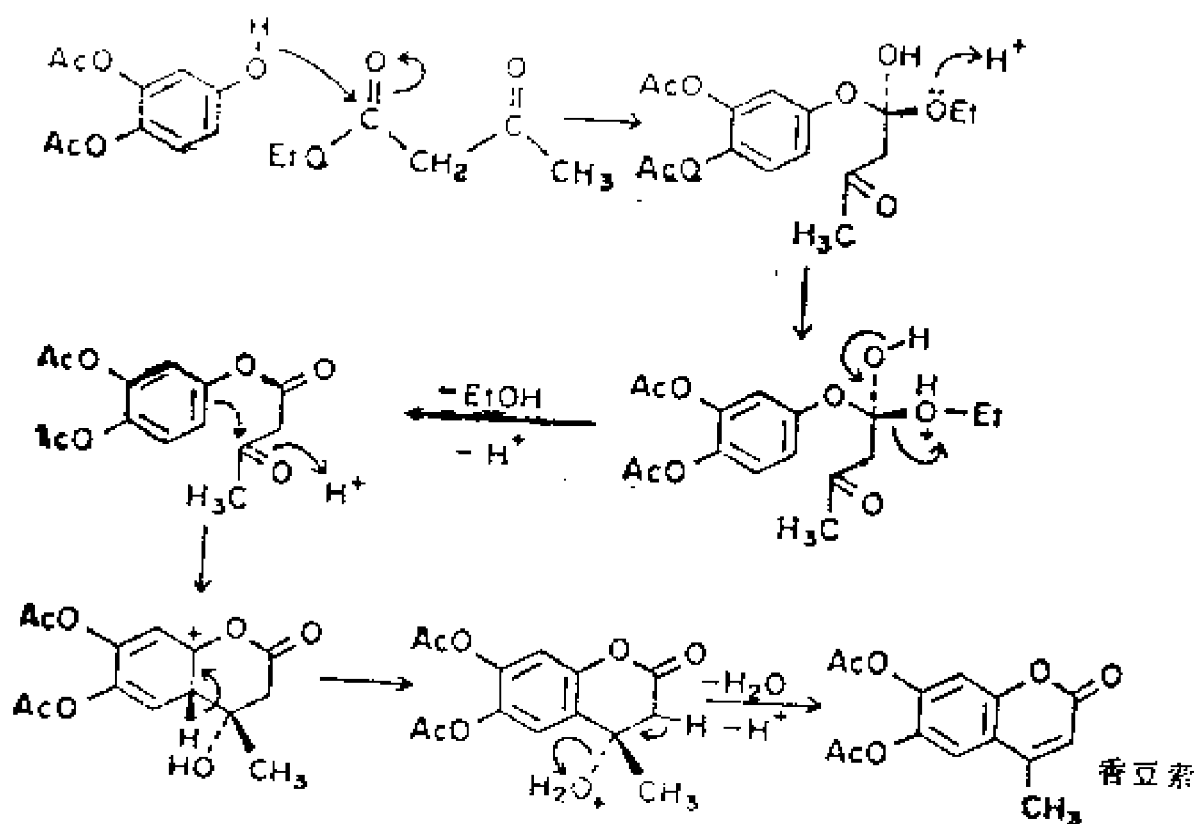


图11.94 Pechmann合成

〔H. von Pechmann and C. Duisberg, *Ber.*, 16, 2119(1883).〕

在酸催化下，酚与 β-酮酸酯缩合合成香豆素类化合物的反应。

11.95 Perkin-Markovnikov-Krestovnikov-Freund 合成 Perkin-Markovnikov-Krestovnikov-Freund Synthesis

〔W. Markovnikov and A. Krestovnikov, *Ann.*, 208, 333(1881); A. Freund, *Monatsh. Chem.*, 3, 625(1882); W. H. Perkin, *Ber.*, 16, 208 (1883).〕

α,ω-二卤烷类与含活泼亚甲基的化合物缩合，生成酯环化合物的反应。

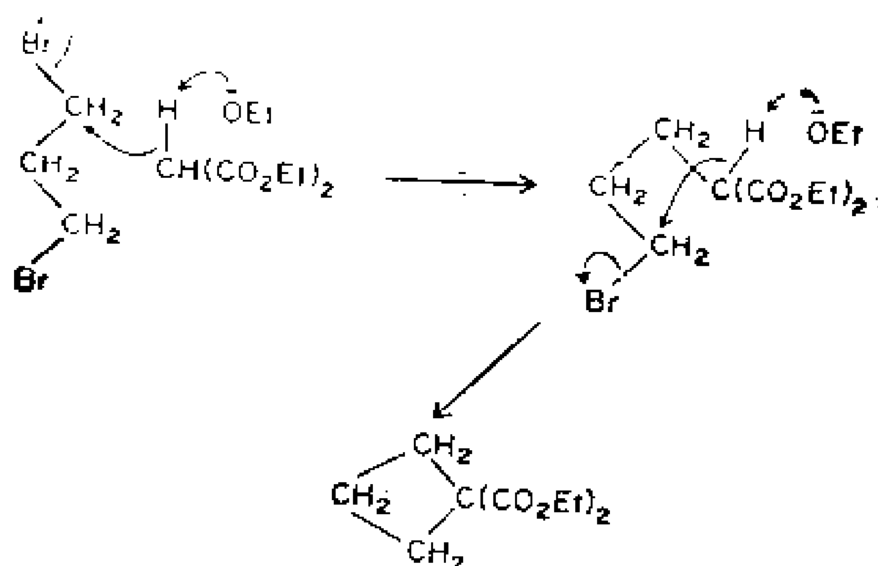


图11.95 Perkin-Markovnikov-Krestovnikov-Freund 合成

11.96 Perkin 缩合 Perkin Condensation

〔W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 21, 53(1868).〕

在乙酸钠的存在下，乙酸酐和芳醛进行醇醛型缩合，生成肉桂酸型化合物的反应。

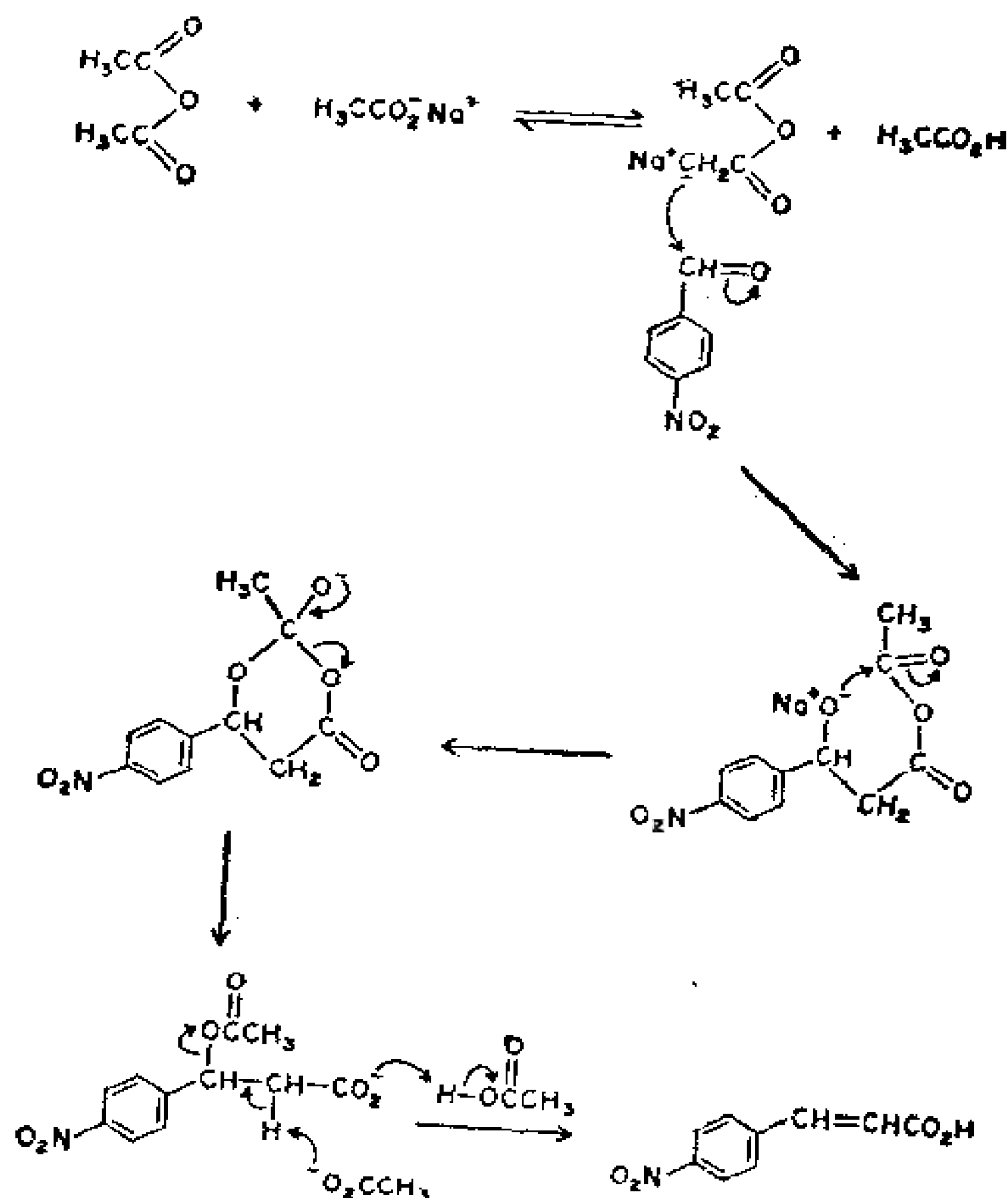
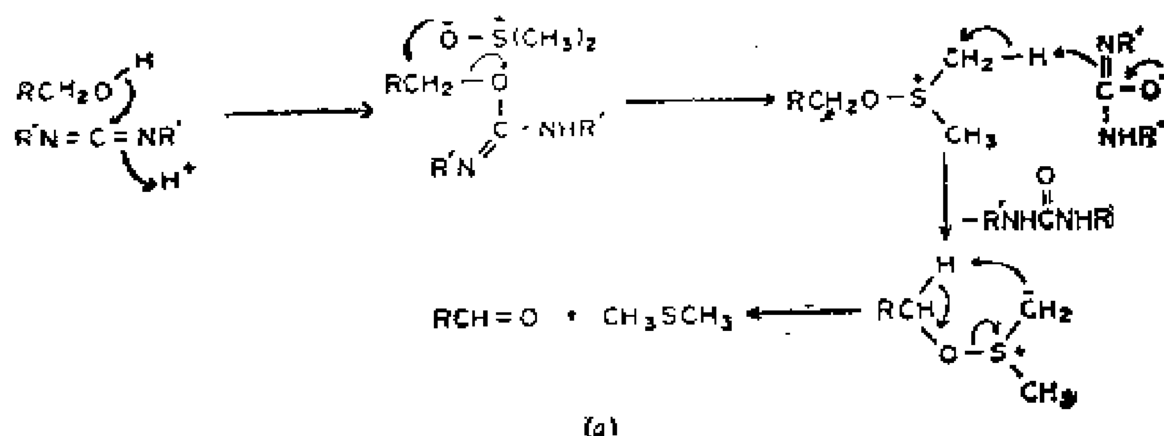


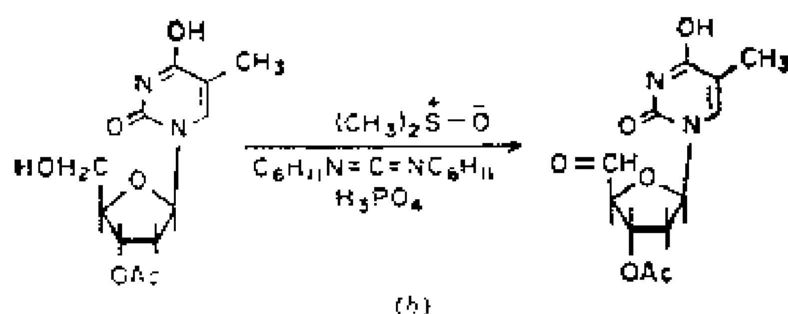
图11.96 Perkin缩合

11.97 Pfitzner-Moffatt 氧化 Pfitzner-Moffatt Oxidation

〔K. E. Pfitzner and J. G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3027(1963).〕

用二甲基亚砜和二环己基碳二亚胺将醇类氧化成羰基化合物的反应。该反应对伯醇氧化成醛更有用，因为它不能进一步氧化成羧酸。





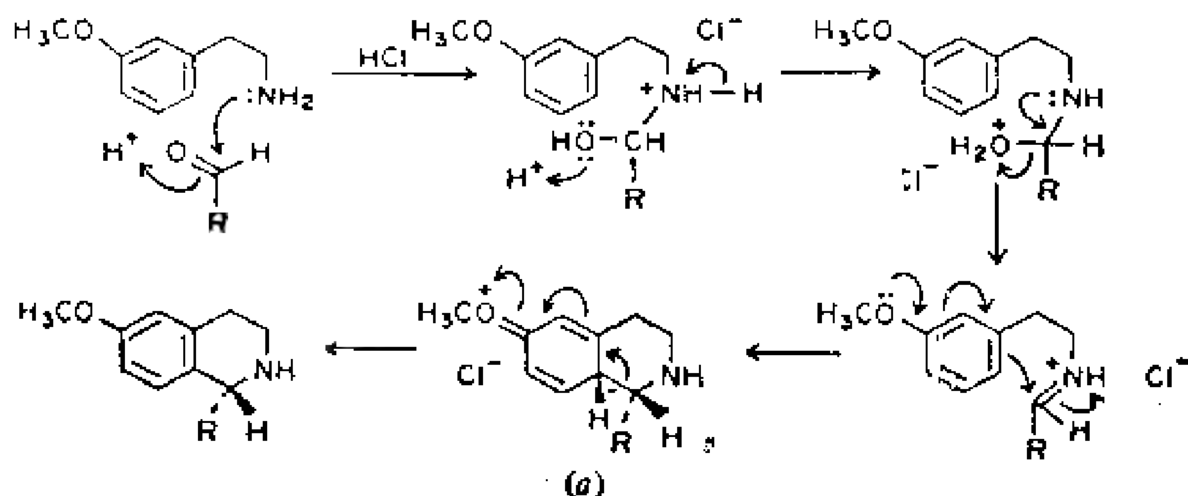
(*a*) 一般图示　(*b*) 胸腺嘧啶核苷衍生物的氧化

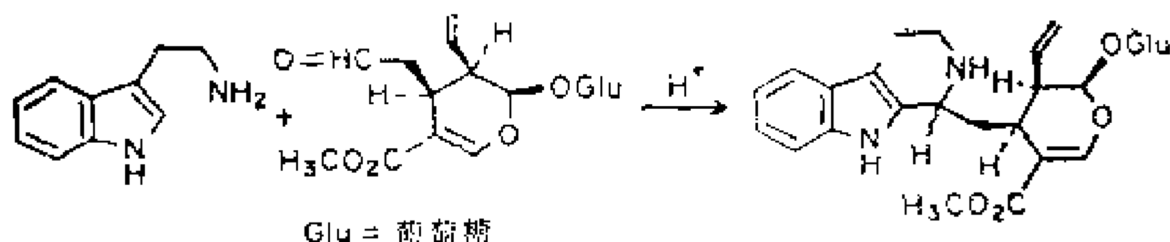
图11.97　Pfitzner-Moffatt氧化

11.98 Pictet-Spengler 四氢异喹啉合成 Pictet-Spengler Tetrahydroisoquinoline Synthesis

〔A. Pictet and T. Spengler, *Ber.*, 44, 2030 (1911).〕

苯乙胺类和醛类形成西佛氏碱，再经环合得到四氢异喹啉





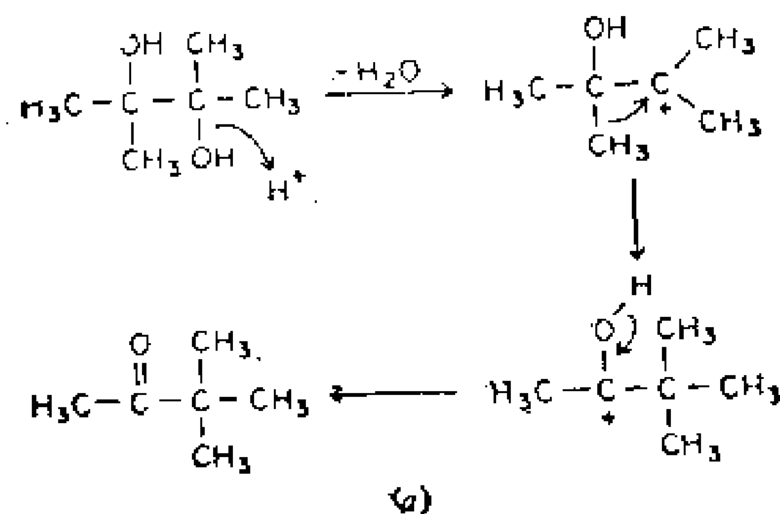
(a)一般图示　(b)生物碱的合成

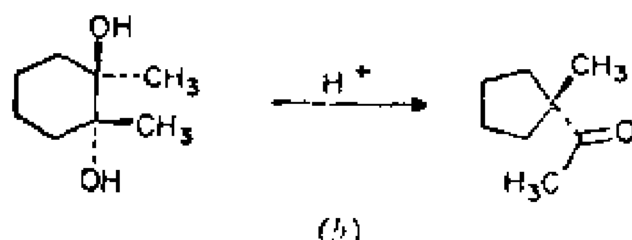
图11.98　Pictet-Spengler四氢异喹啉合成

类的反应。该反应的一个很有意义的引伸是用一个醛和色胺衍生物形成与天然来源生物碱相关的吲哚类化合物。

11.99　片呐醇重排　Pinacol Rearrangement

将1,2-乙二醇用强酸处理，发生Wagner-Meerwein-Whitmore 重排得到醛或酮的反应。从反式环己二醇开始得到环戊基羰基化合物。





(a) 形成片呐醇　(b) 形成环大小有变化的酮

图11.99　片呐醇重排

11.100 Polonovski 反应 Polonovski Reaction

〔M. Polonovski and M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim. France*, 41, 1190(1927).〕

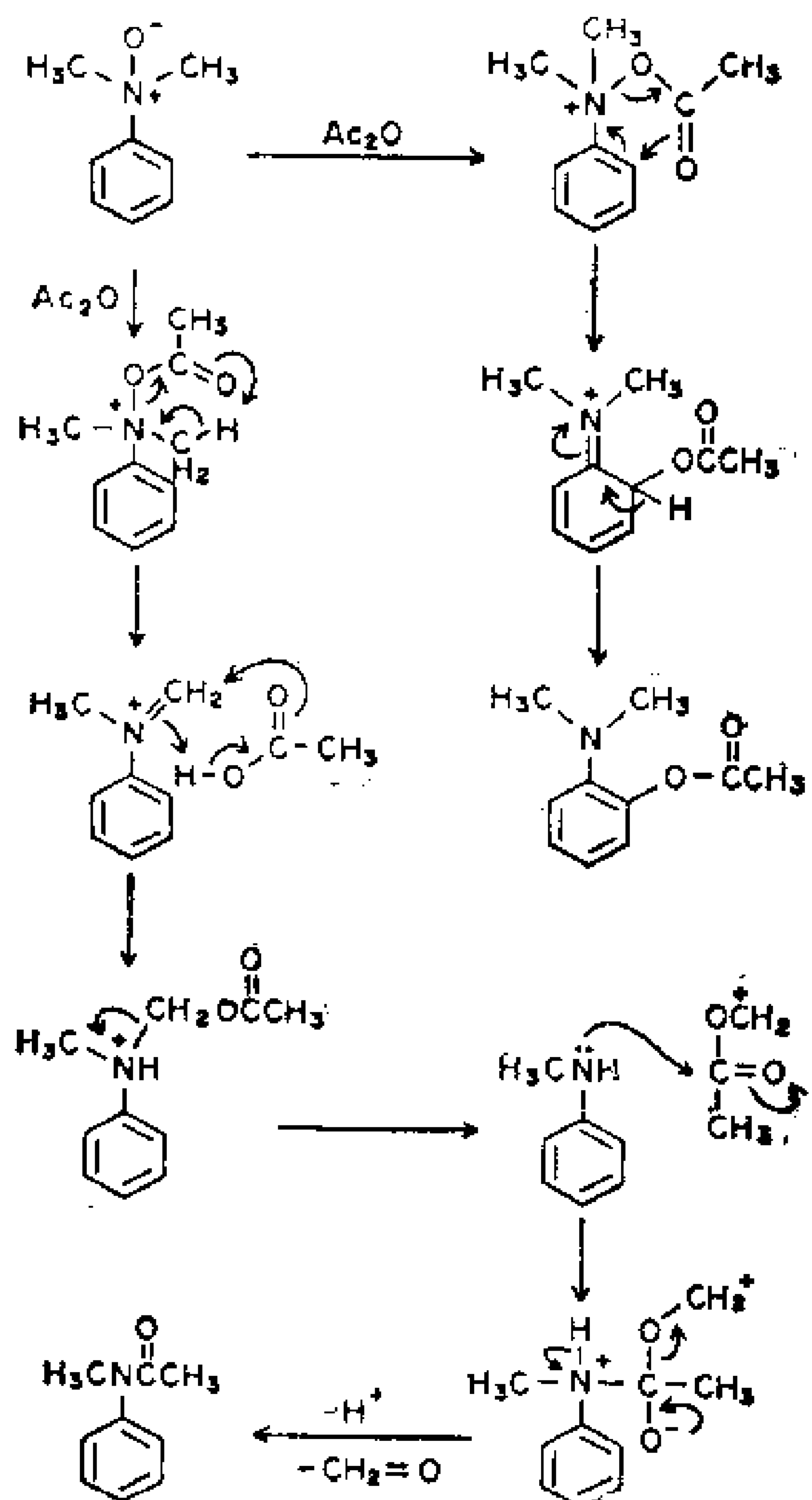


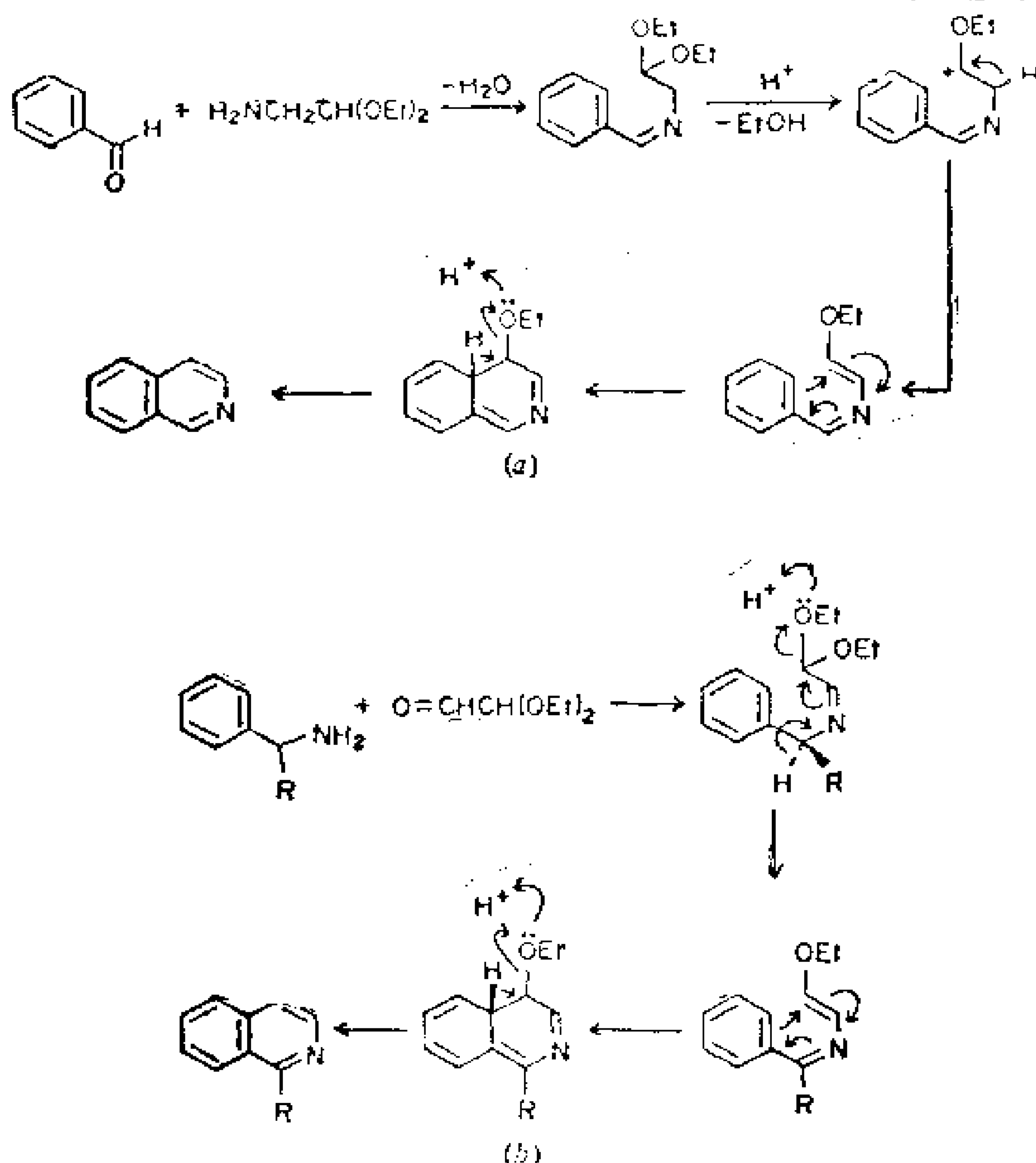
图11.100 Polonovski反应

三级胺N-氧化物与乙酸酐反应时，发生还原作用。取代酰胺类能得到烷基氧化的产物，而o-乙酰化氨基酚类则得到芳环氧化的产物。

11.101 Pomeranz-Fritsch反应 Pomeranz-Fritsch Reaction

〔C. Pomeranz, *Monatsh. Chem*, 14, 116(1893); P. Fritsch, *Ber.*, 26, 419(1893).〕

从苯甲醛和 β-氨基二乙醇缩乙醛制备的 Schiff 碱，经环



(a)芳醛和脂肪胺反应　(b) 脂肪醛和芳脂胺反应

图11.101 Pomeranz-Fritsth反应

合合成异喹啉的反应。在改进的反应中〔Schlittler and Mueller, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 914(1948)〕，发生醛和胺两部分的交换。

11.102 Prévost反应 Prévost Reaction

〔C. Prévost, *Compt, Rend.*, **196**, 1129(1933).〕

环烯与碘及苯甲酸银在非质子溶剂中苯甲酰化，再进行水解以制备反式1,2-二醇类的反应。

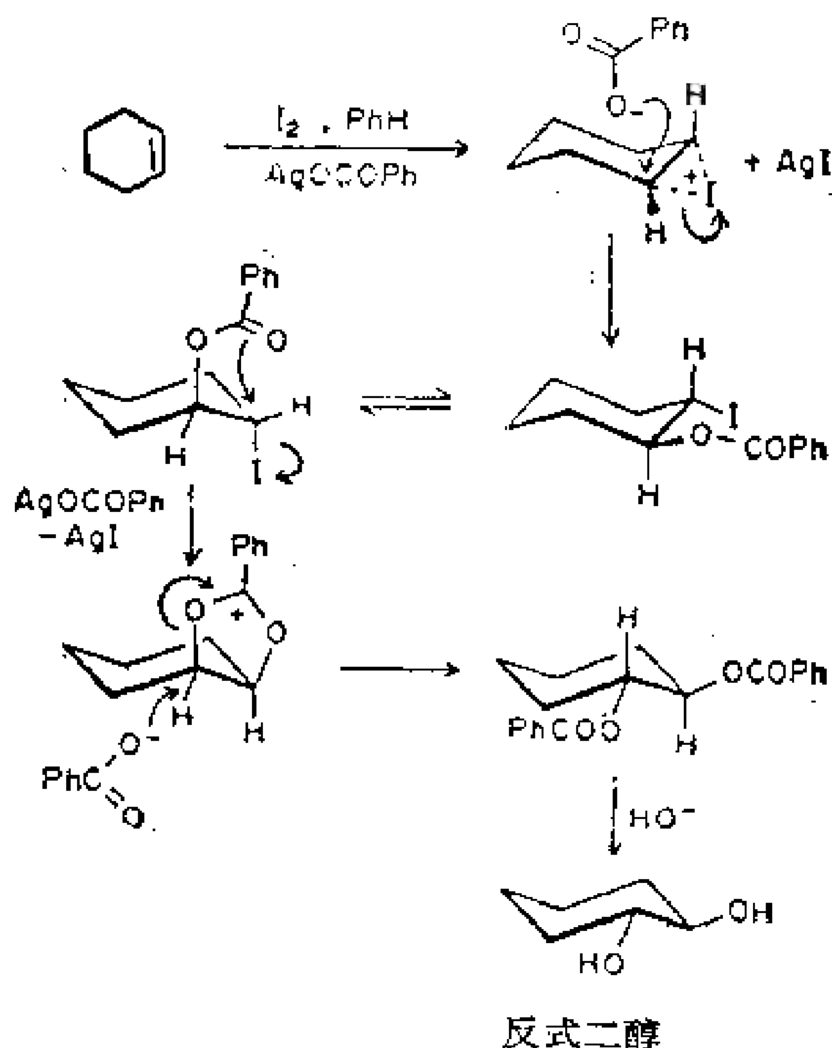


图11.102 Prévost反应

11.103 Prins 反应 Prins Reaction

〔H.J. Prins, *Chem. Weekbl.*, **16**, 64(1919).〕

酸催化的烯与醛（常常是甲醛）缩合，经其羟甲基中间体可反应得到1,3-二醇、取代烯丙醇或1,3-二氧六环。

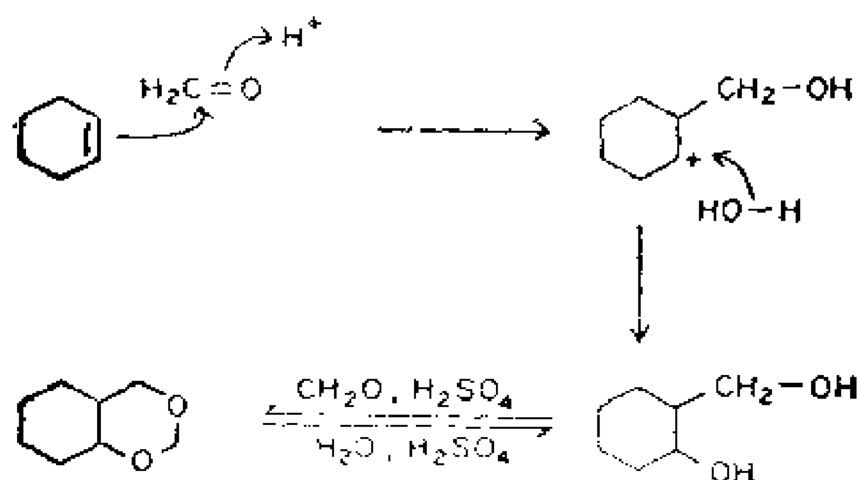


图11.103 Prins反应

11.104 Pschorr 合成 Pschorr Synthesis

〔R. Pschorr, *Ber.*, 29,496 (1896).〕

邻硝基苯甲醛和苯乙酸作用，生成的α-苯基-O-硝基肉桂酸，再被还原、重氮化和环合来合成菲类的反应。

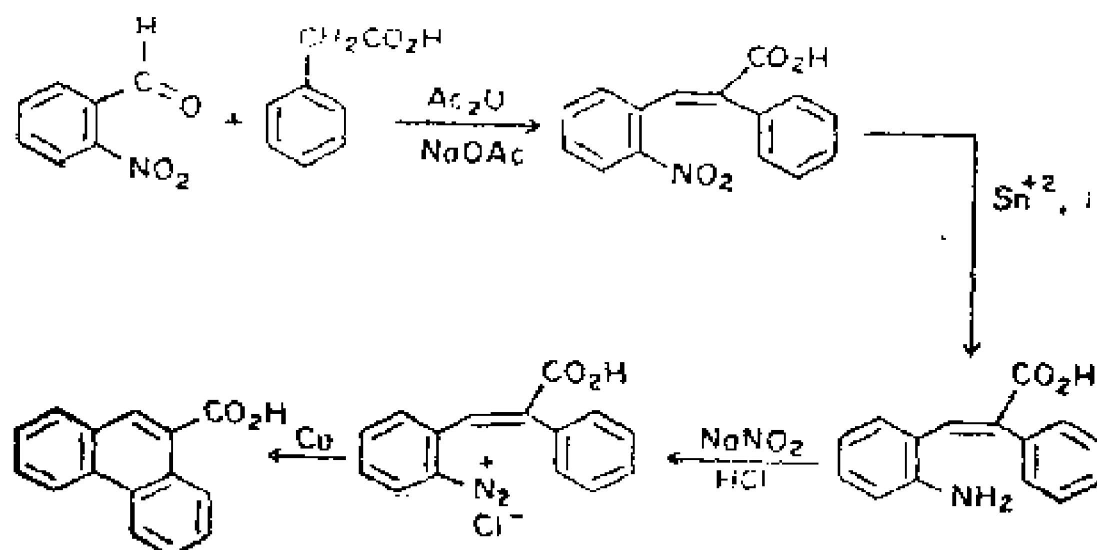
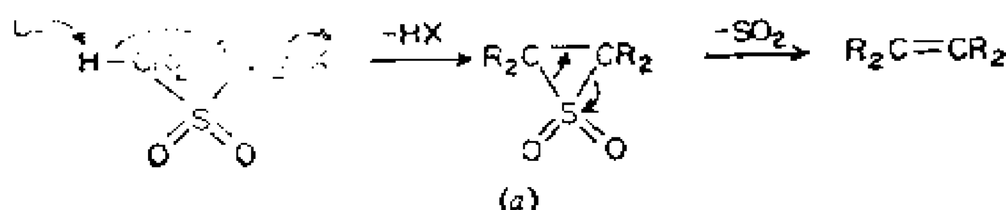


图11.104 Pschorr合成

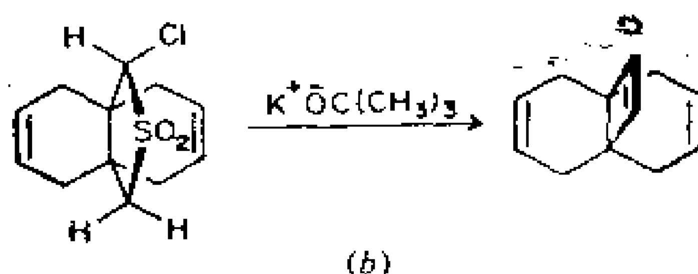
11.105 Ramberg-Backlund 反应 Ramberg-Backlund Reaction

〔L. Ramberg and B. Backlund, *Arkiv. Kemi, Mineral Geol.*, 13A〔27〕,1(1940).〕

α-卤代砜与强碱作用，通过 1,3-消除卤化氢，再脱去二氧化硫生成烯烃的反应。



(a)



(b)

(a) 一般图示 (b) 三环三烯的合成

图11.105 Ramberg-Backlund反应

11.106 Reformatsky 反应 Reformatsky Reaction

〔S. Reformatsky, *Ber.*, 20,1210(1837).〕

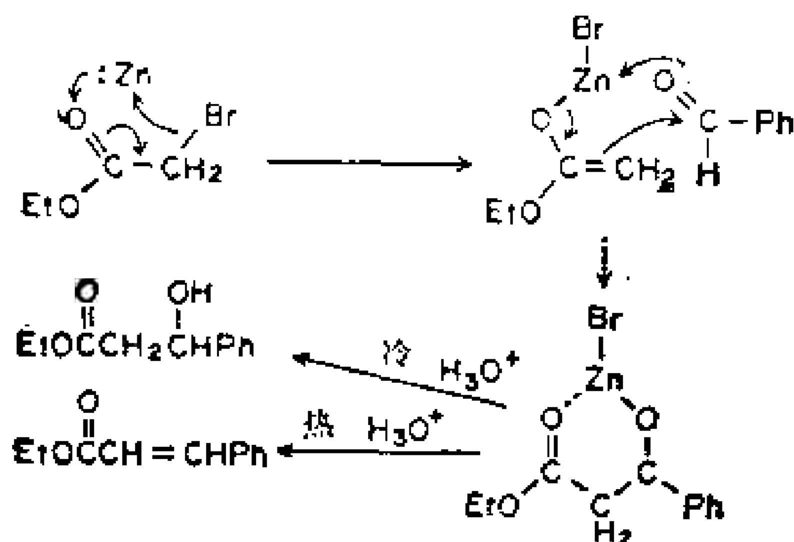


图11.106 Reformatsky反应

α-溴代酯与锌的金属化，再与醛缩合得到β-羟基酯或再脱水得到α,β-不饱和酯的反应。

11.107 Reimer-Tiemann 反应 Reimer-Tiemann Reaction

〔K. Reimer, *Ber.*, 9, 423(1876); K. Reimer and F. Tiemann, *Ber.*, 9, 824(1876).〕

在碱催化下，氯仿与酚的缩合反应。其历程是通过二氯卡宾亲电进攻苯酚负离子，最后得到o-羟基苯甲醛。

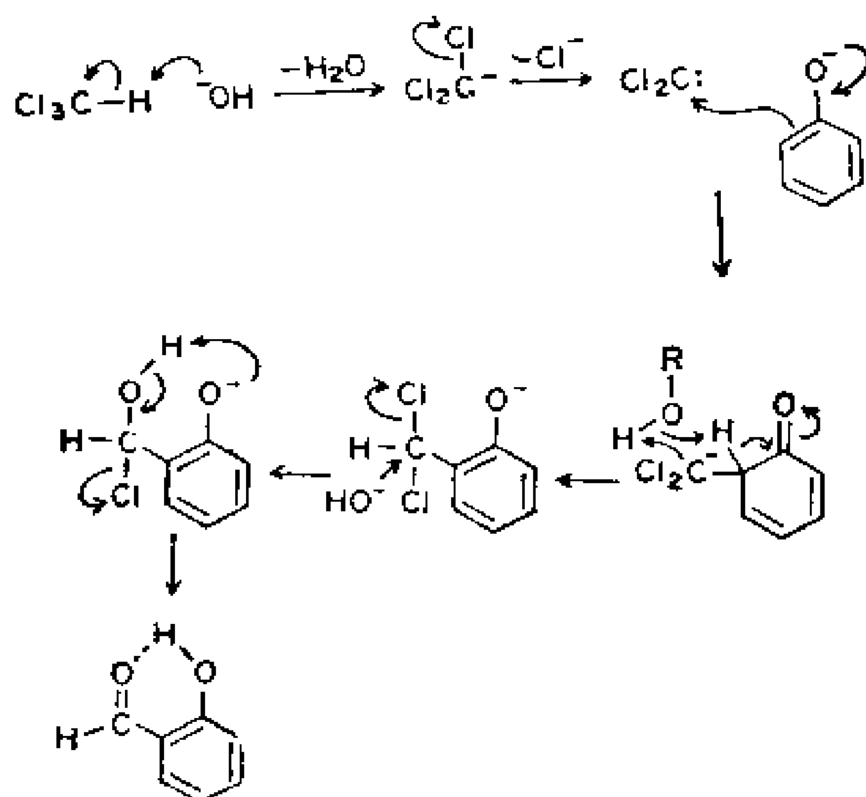


图11.107 Reimer-Tiemann反应

11.108 Reissert 反应 Reissert Reaction

〔A. Reissert, *Ber.*, 38, 1603(1905).〕

喹啉及其衍生物用酰氯进行N-乙酰化，再由氰化物进攻，得到Reissert化合物，它能水解为醛和2-喹啉羧酸的反应。此反应可以扩大到异喹啉类化合物的合成。

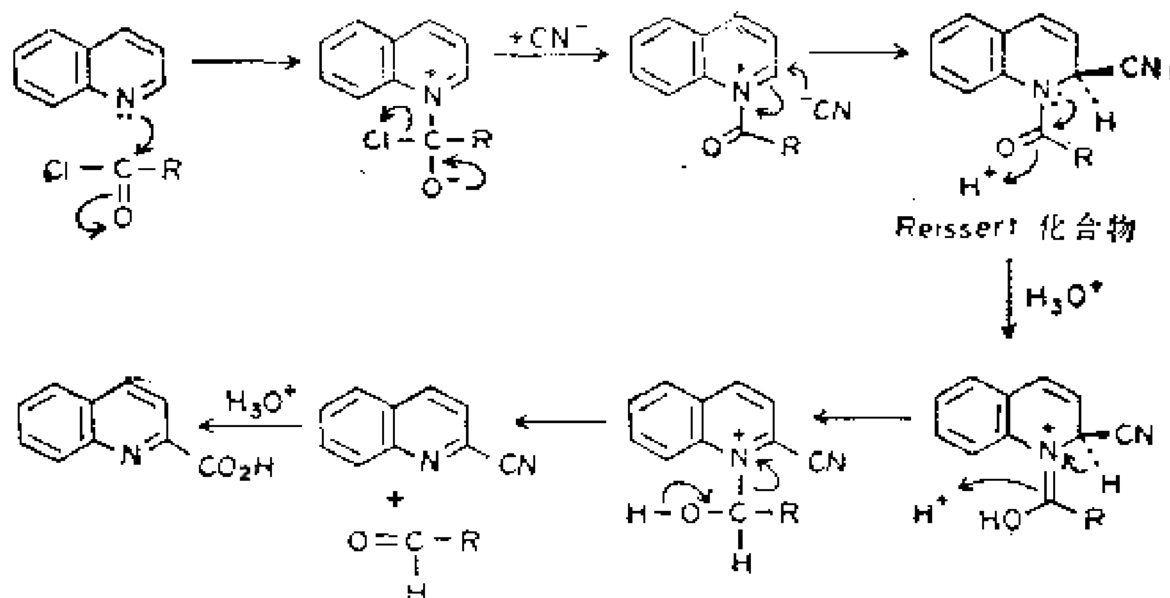


图11.108 Reissert反应

11.109 Ritter 反应 Ritter Reaction

〔J. J. Ritter and P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4045(1948).〕

在HCN或RCN的存在下，浓硫酸与碳正离子前体作用，得到N-取代甲酰胺类或酰胺类的反应。

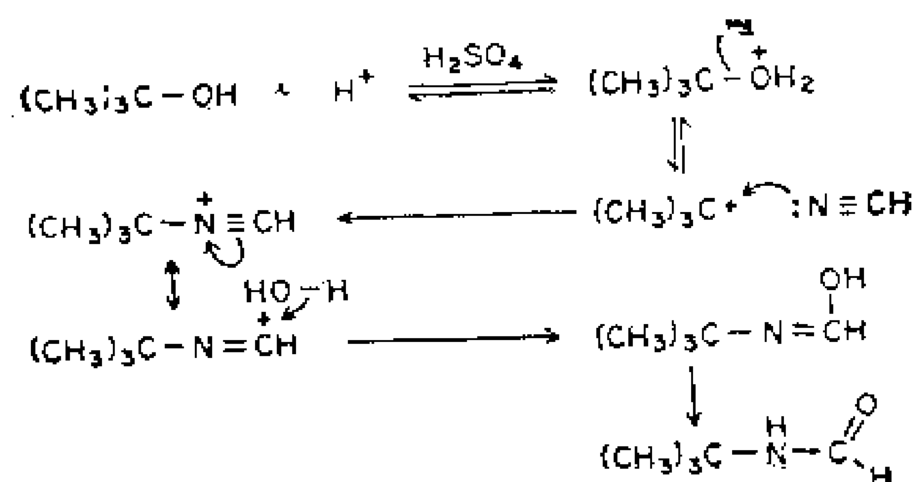


图11.109 Ritter 反应

11.110 Rosenmund 还原 Rosenmund Reduction

〔K. W. Rosenmund, *Ber.*, 51, 585(1918).〕

毒化的钯附在硫酸钡上为催化剂将酰卤还原成醛的反应。

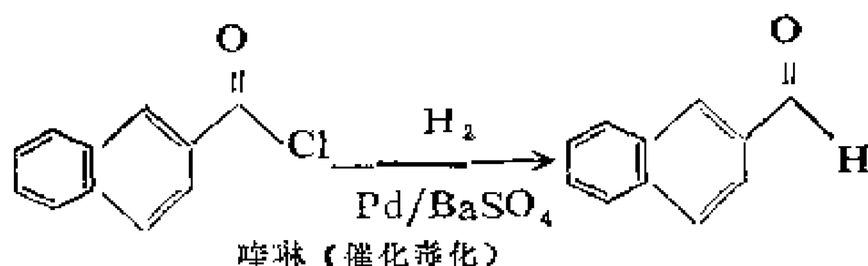


图11.110 Rosenmund还原

11.111 Robinson 增环反应 Robinson Annelation Reaction

〔E.C. du Feu, F.J. McQuillin, and R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 53(1937).〕

在原有的环己酮环上，通过 Michael 加成再进行醇醛缩合而稠合上一个环己烯酮环的反应。

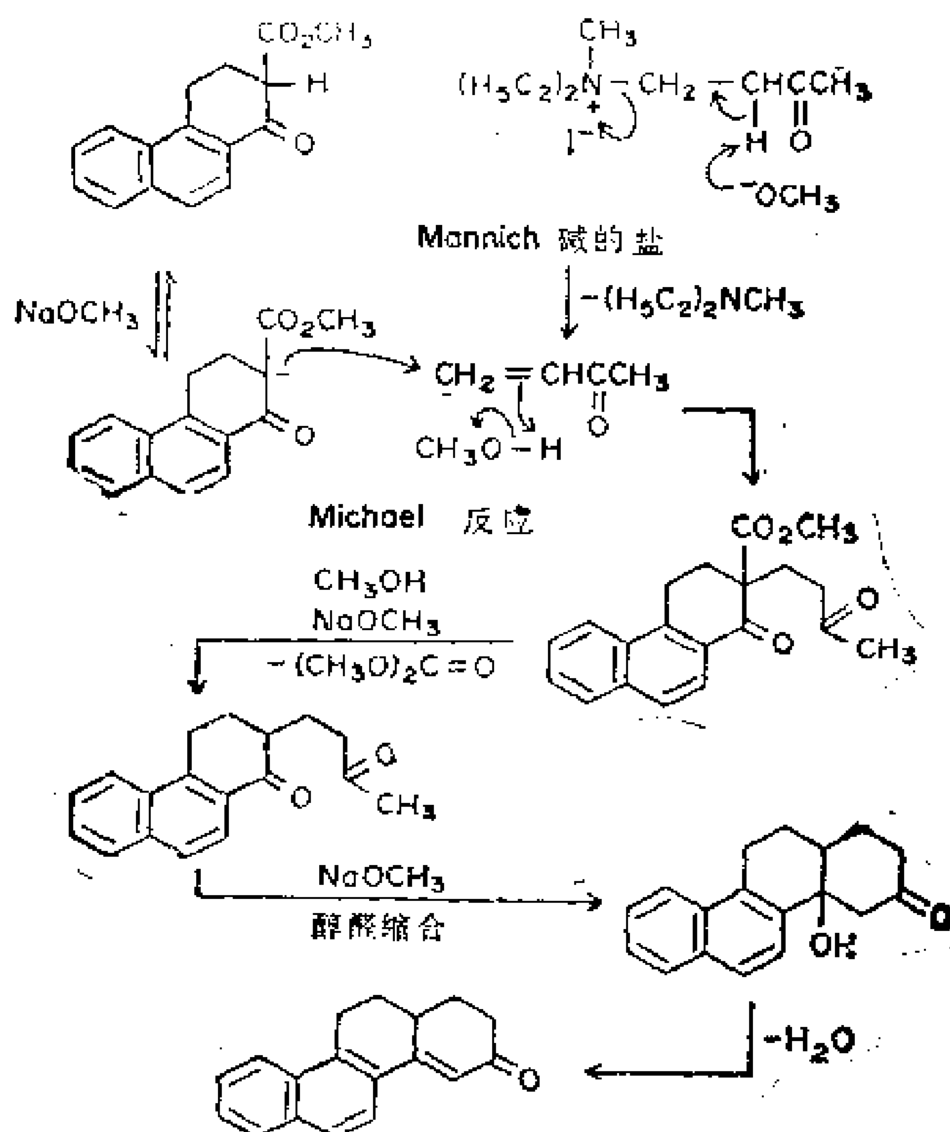


图11.111 Robinson增环反应

11.112 Rupe 重排 Rupe Rearrangement

〔H. Rupe and E. Kambli, *Helv. Chim. Acta*, 9, 672(1926).〕

第三炔丙醇的酸催化重排得到α,β-不饱和酮的反应。

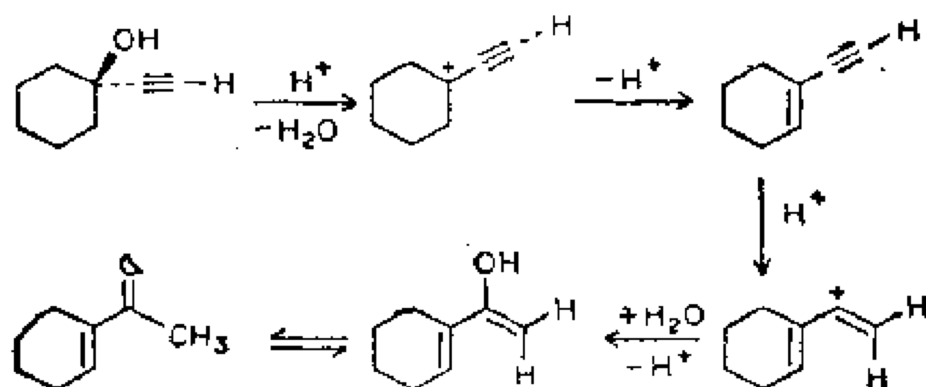


图11.112 Rupe重排

11.113 Sandmeyer 反应 Sandmeyer Reaction

〔T. Sandmeyer, *Ber.*, 17, 1633(1884).〕

用氰化亚铜或卤化亚铜处理芳香重氮盐的反应。此反应用于以氰基或卤素置换芳香氨基得到芳腈或芳卤代物。

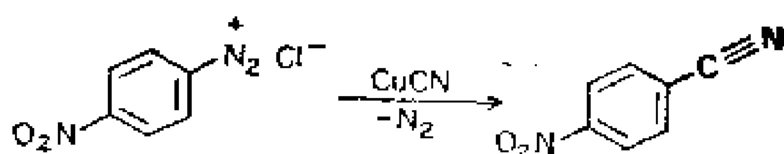


图11.113 Sandmeyer反应

11.114 Sanger N-端氨基酸残基的鉴定 Sanger N-Terminal Amino Acid Residue Identification

〔F. Sanger, *Biochem. J.*, 39, 507(1945).〕

应用 2, 4-二硝基氟苯与多肽的N-端氨基酸残基作用，随后鉴定这个残基的方法。

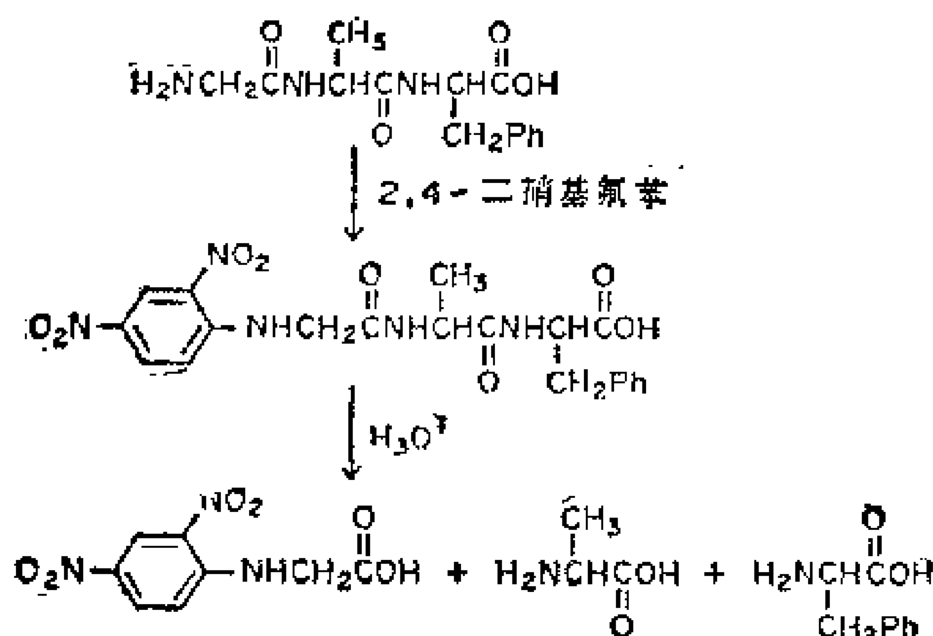


图11.114 Sanger *N*-端基氨基酸残基的鉴定

11.115 Schiemann 反应 Schiemann Reaction

〔G. Balz and G. Schiemann, *Ber.*, 60, 1186 (1927).〕

将芳香重氮盐用KBF_4处理，用于以氟原子置换芳香氨基的反应。

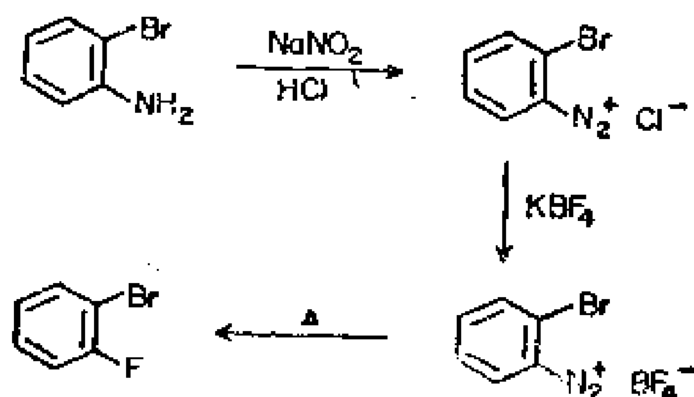


图11.115 Schiemann反应

11.116 Schmidt 降解 Schmidt Degradation

〔K. F. Schmidt, *Ber.*, 57, 704(1924).〕

将羧酸经其叠氮衍生物转变为比原酸少一个碳原子的胺类的反应。其历程类似于 Hofmann、Lossen及 Curtius 降解（见11.6?、11.80及11.32）。

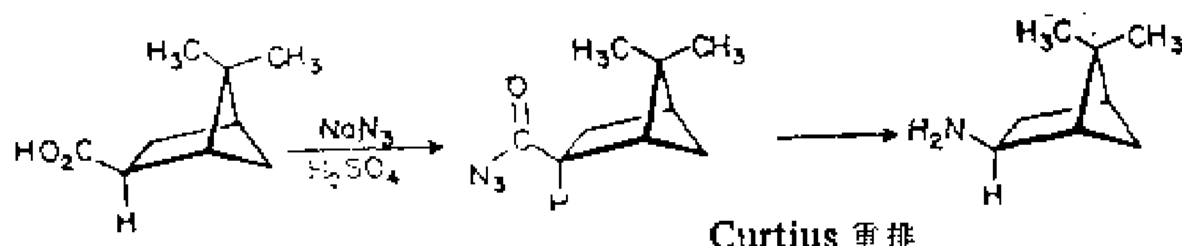
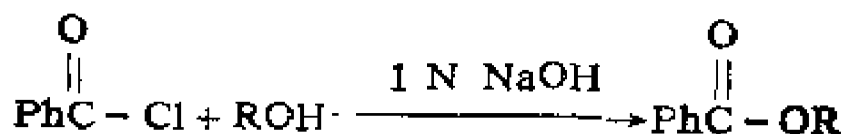


图11.116 Schmidt降解

11.117 Schotten-Baumann 方法 Schotten-Baumann Procedure

〔C. Schotten, *Ber.*, 17, 2544(1884); E. Baumann, *Ber.*, 19, 3218(1886).〕

用苛性碱水溶液在两相体系中处理酰氯和醇以制备酯的过程。



$$PhC(=O)-Cl + ROH \xrightarrow{1\,N\ NaOH} PhC(=O)-OR$$

图11.117 Schotten-Baumann方法

11.118 Skraup 合成 Skraup Synthesis

〔Z. H. Skraup, *Ber.*, 13, 2086(1880).〕

在浓硫酸和一个氧化剂（如O_2）的存在下，从芳香胺和甘油合成喹啉环体系的反应。邻二胺类生成菲咯啉环系。

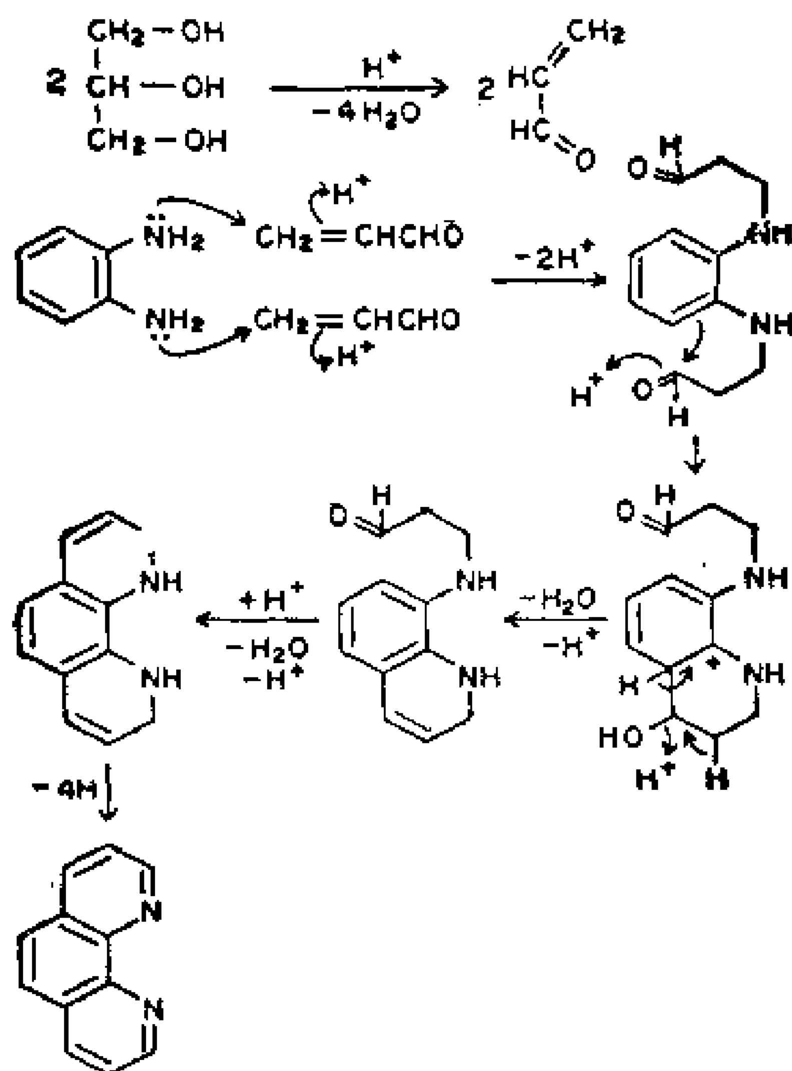
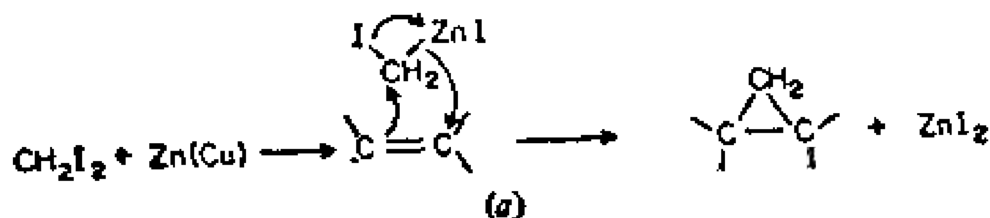


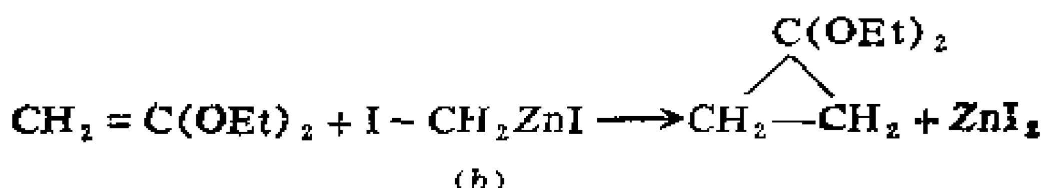
图11.118 Skraup合成

11.119 Simmons-Smith 反应 Simmons-Smith Reaction

〔H.E. Simmons and R. D. Smith, *J.Am. Chem. Soc.*, 80, 5323(1958).〕

在锌一铜偶的存在下，烯烃与二碘甲烷生成环丙烷类的反应。该反应过程是通过一个具有类卡宾特性的含锌中间体进行的。





(a) 一般图示　(b) 1,1-二乙氧基环丙烷的制备

图11.119　Simmons-Smith反应

11.120　Simonis 反应　Simonis Reaction

〔E. petschek and H. Simonis, *Ber.*, 46, 2014 (1913).〕

在P_2O_5存在下，取代酚和α-烷基乙酰乙酸乙酯作用，合成色酮的反应。

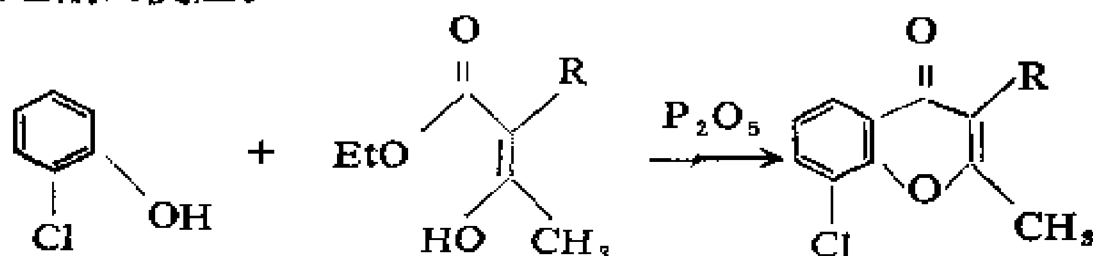


图11.120　Simonis反应

11.121　Sommelet 醛合成　Sommelet Aldehyde Synthesis

〔M. Sommelet, *Compt., Rend.*, 157, 852(1913).〕

氯甲基芳香化合物与六亚甲基四胺作用生成的盐进行水解

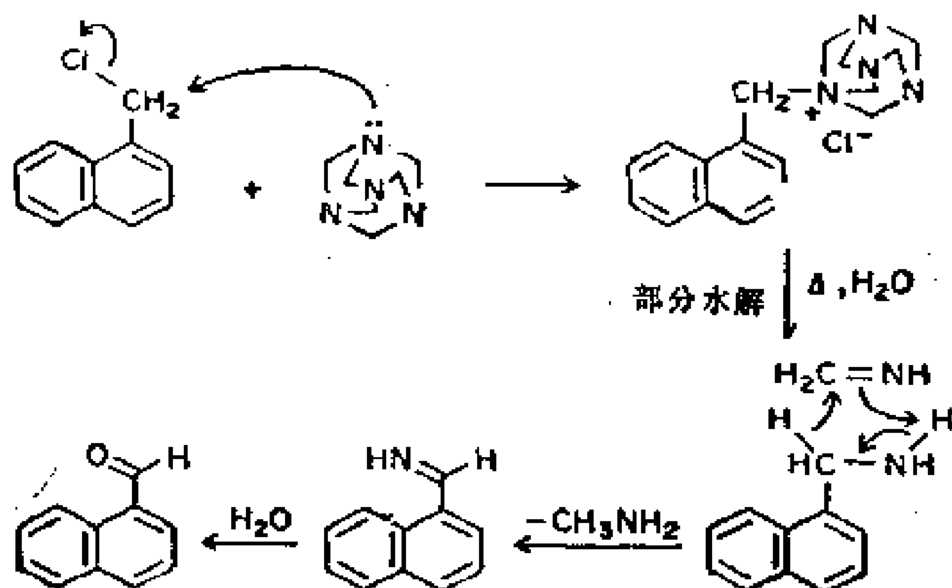


图11.121　Sommelet醛合成

制得醛类的反应。

11.122 Sommelet 重排 Sommelet Rearrangement

〔M. Sommelet, *Compt. Rend.*, **205**,56(1937).〕

第四苄铵盐重排成邻-甲基苄胺的反应。它是 Stevens 重排的一个特例（见11.125）。

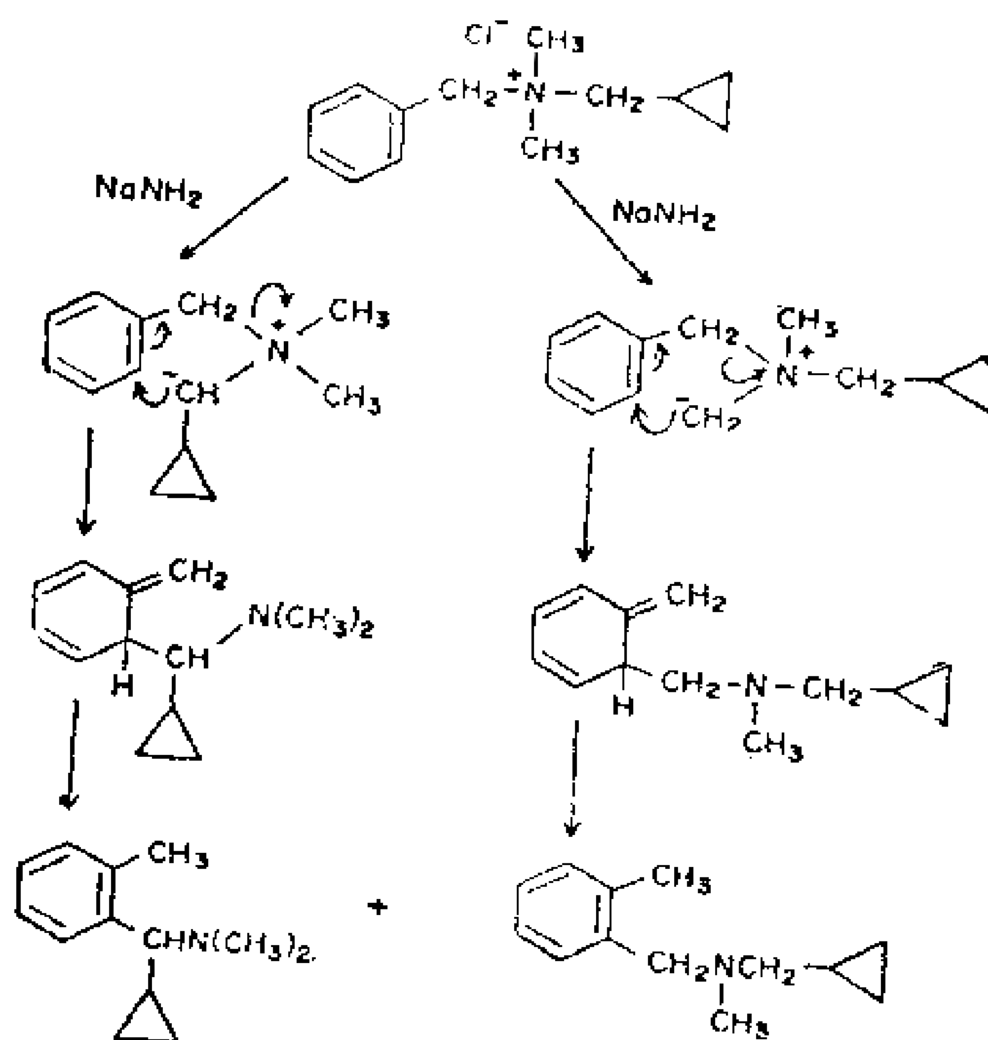


图11.122 Sommelet重排

11.123 Sonn-Müller 醛合成 Sonn-Müller Aldehyde Synthesis

〔A. Sonn and E. Müller, *Ber.*, **52**, 1927(1919).〕

将芳香酰卤转变成相应醛的反应。此反应通过亚胺氯化物的还原及所得Schiff碱的水解过程。

图11.123 Sonn-Müller醛合成

11.124 Stephen 醛合成 Stephen Aldehyde Synthesis

〔H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, 127, 1874 (1925).〕

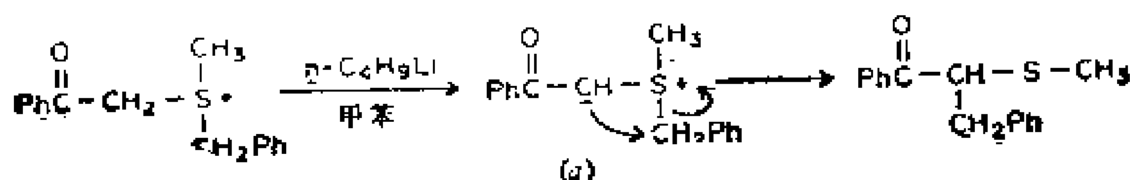
芳香腈类还原为醛的反应。

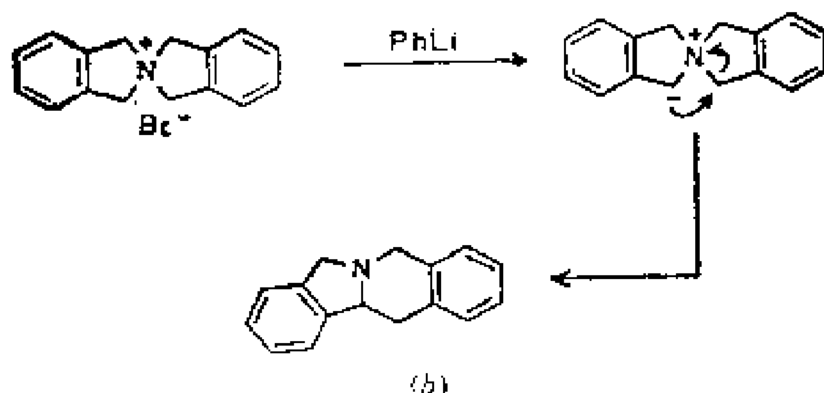
图11.124 Stephen醛合成

11.125 Stevens 重排 Stevens Rearrangement

〔T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon, and M. MacNicol, *J. Chem. Soc.*, 3193 (1928).〕

用碱除去锍或铵鎓盐基上相邻的氢原子，随后再进行电荷中和的1,2-迁移反应。1,2-迁移也可通过笼状游离基对过程。





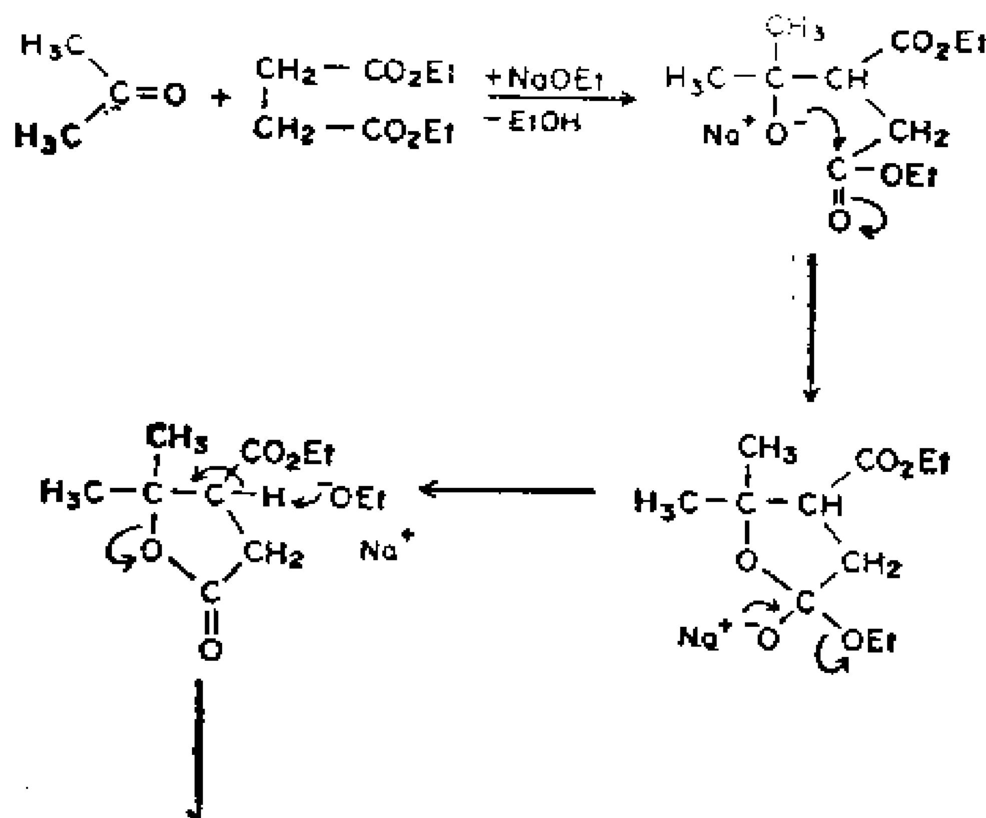
(a) 锍化合物的重排　(b) 季铵化合物的重排

图11.125　Stevens重排

11.126　Stobbe 缩合　Stobbe Condensation

〔H. Stobbe, *Ber.*, 26, 2312(1893).〕

琥珀酸酯与醛或酮进行醇醛缩合，得到亚烷基琥珀酸酯的反应。



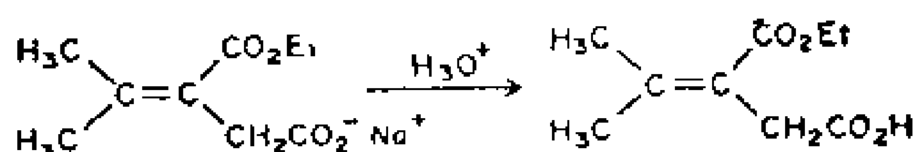


图11.126 Stobbe缩合

11.127 Strecker 氨基酸合成 Strecker Amino Acid Synthesis

〔A. Strecker, *Ann.*, 75, 27(1850).〕

醛与CN^-及氨作用转变成α-氨基酸的反应。

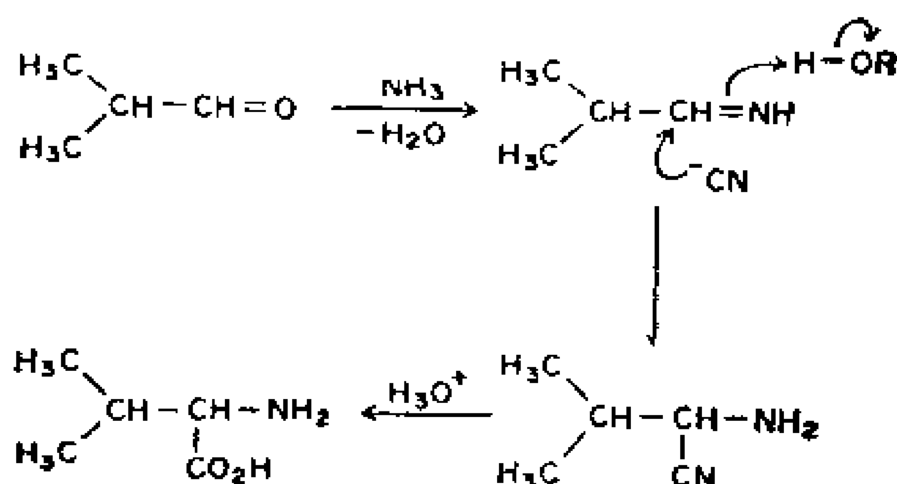
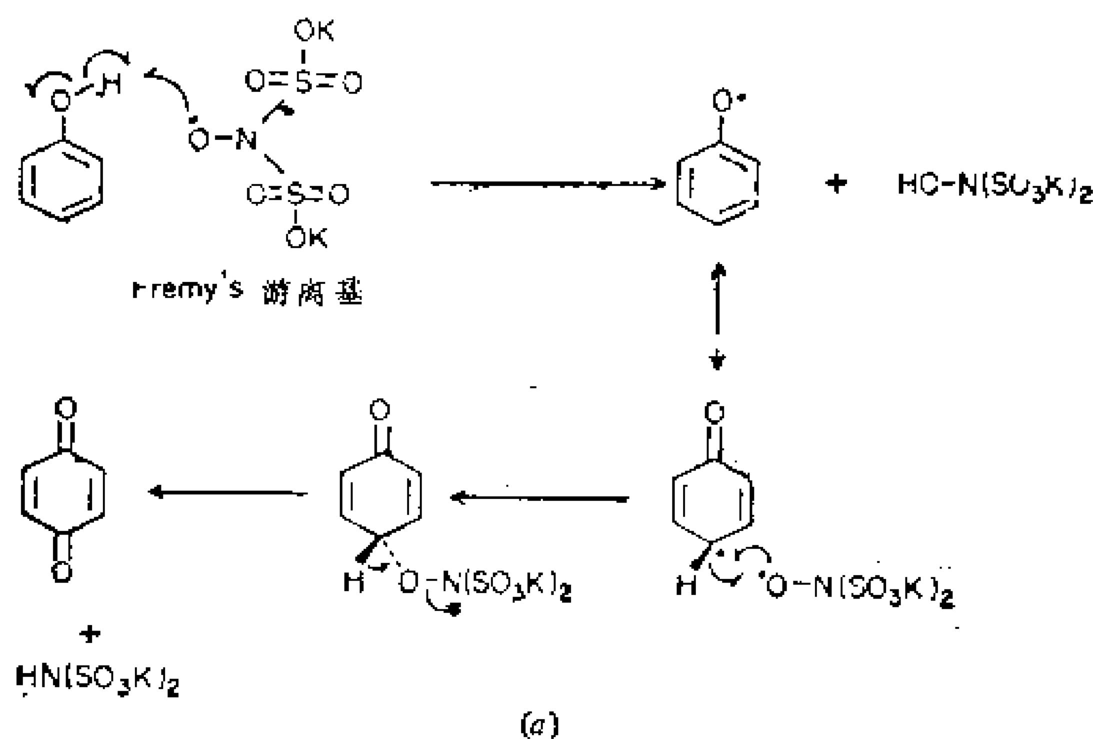


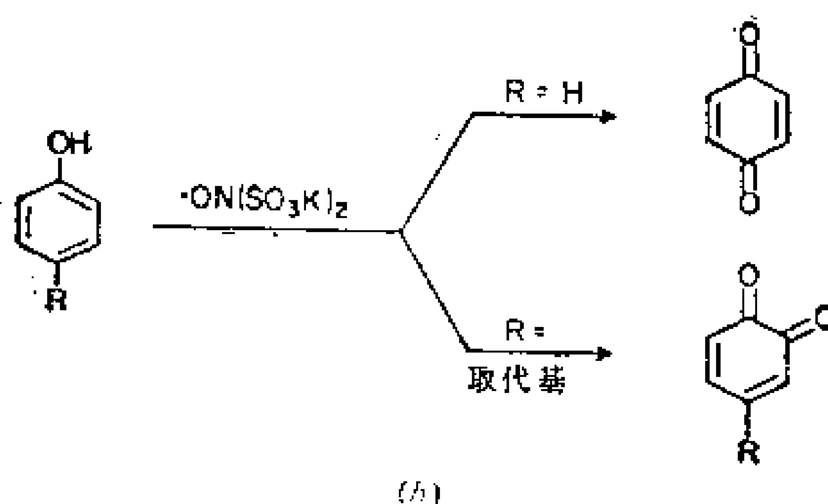
图11.127 Strecker氨基酸合成

11.128 Teuber 反应 Teuber Reaction

〔H. J. Teuber, and, G. Jellinek, *Naturwissenschaften*, 38,259(1951).〕

以亚硝基二磺酸钾（Fremy′s游离基)进行的，酚或胺游离基诱导氧化为醌的反应。





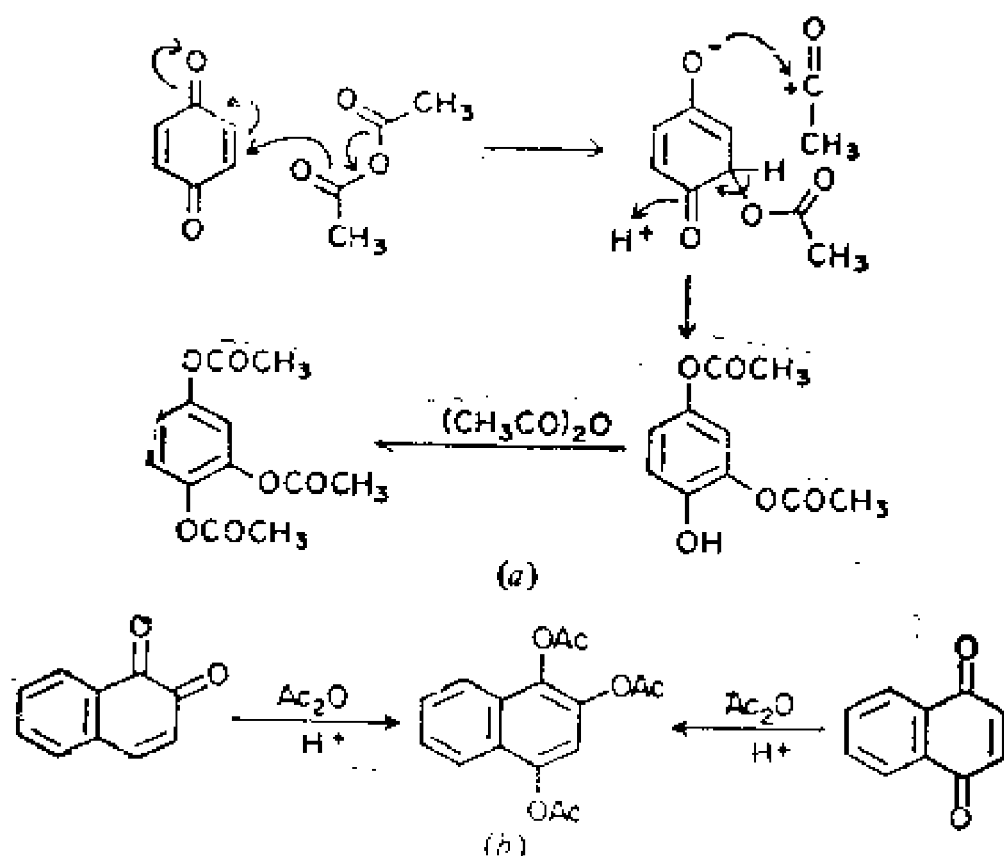
(a) 用酚　(b) 用取代酚

图11.128　Teuber反应

11.129　Thiele 反应 Thiele Reaction

〔J. Thiele, *Ber.*, 31, 1247(1898).〕

用乙酸酐处理对或邻醌得到三乙酰氧基芳香化合物的反应。



(a) 用过苯醌　(b) 用萘醌

图11.129　Thiele反应

11.130　Thorpe-Ziegler 环合 Thorpe-Ziegler Cyclization

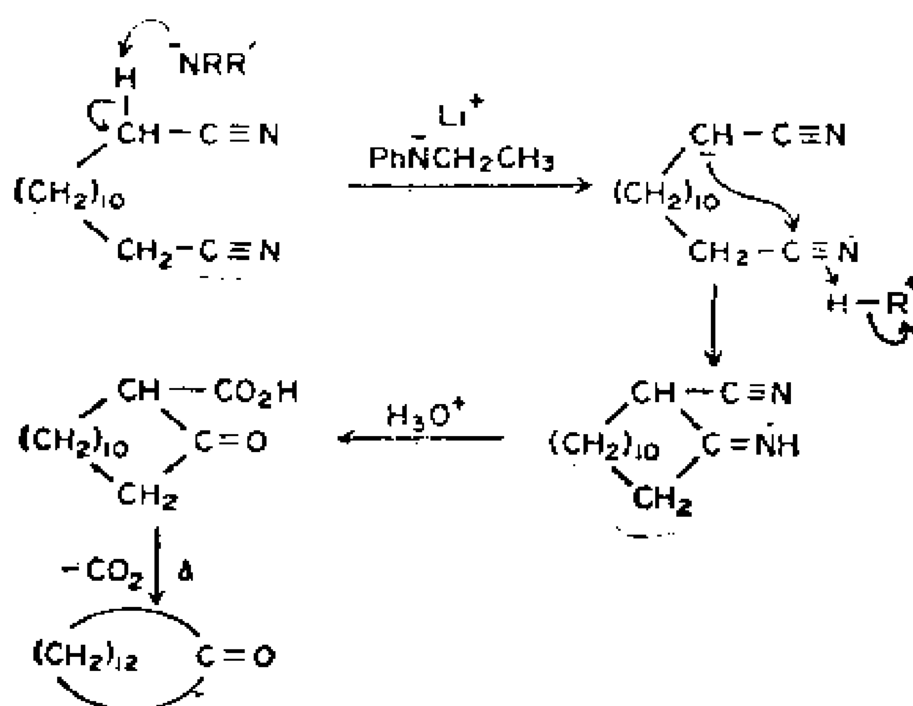


图11.130　Thorpe-Ziegler环合

〔H. Baron, F.G.P. Remfry and J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 85, 1726(1904); K. Ziegler, H. Eberle, and H. Ohlinger, *Ann.*, 504, 94 (1933).〕

应用醚溶性碱乙苯基胺的锂盐由长链的 α,ω-二腈合成中环酮类的反应。

11.131 Tiemann 重排 Tiemann Rearrangement

〔F. Tiemann, *Ber.*, 24, 4162(1891).〕

从氨基取代肟与苯磺酰氯缩合制得单取代脲的反应。

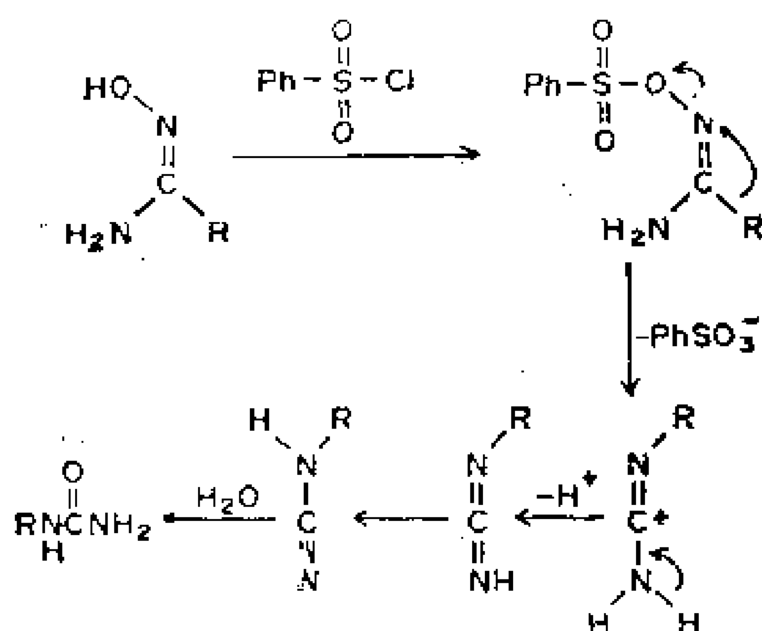
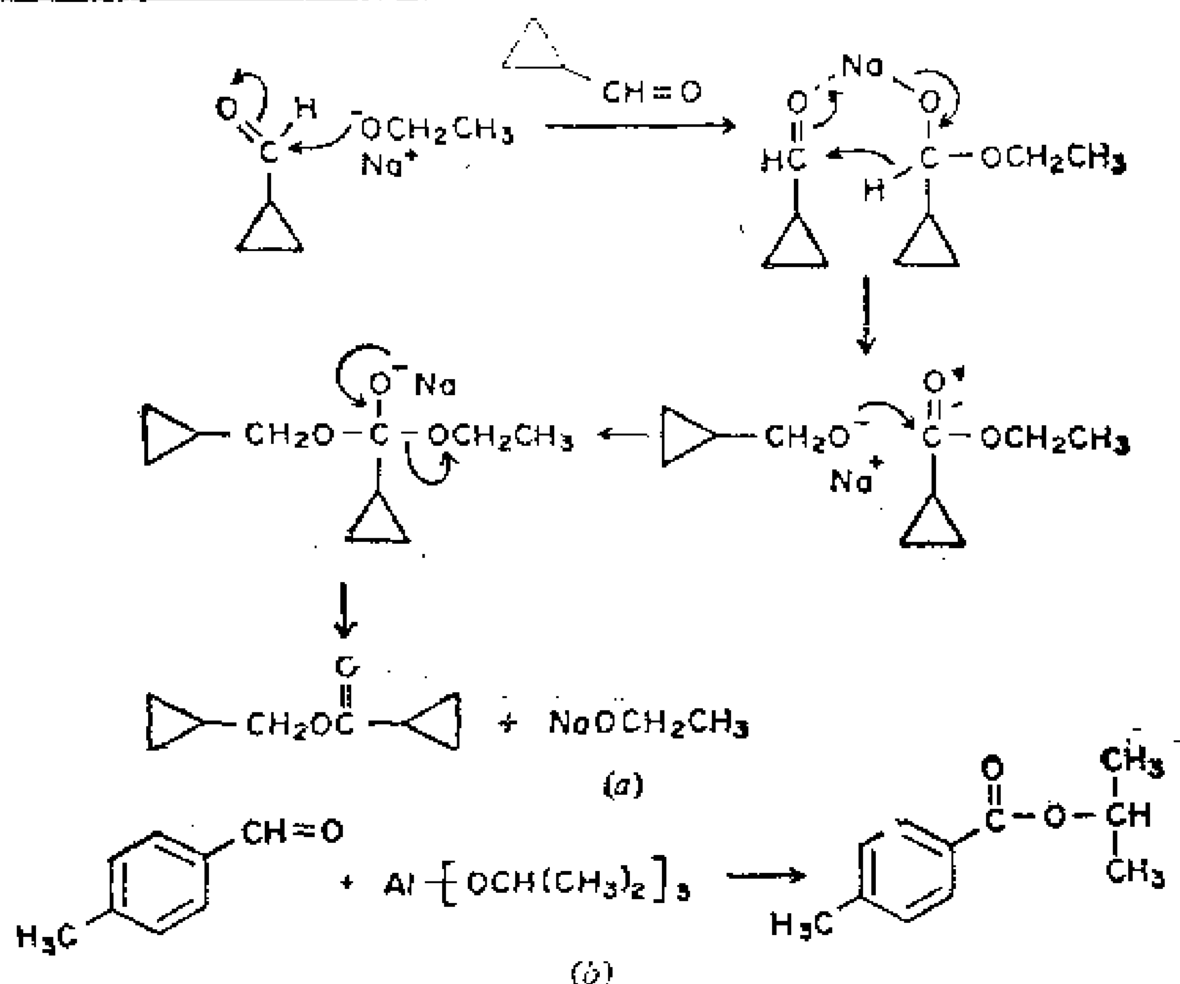


图11.131 Tiemann 重排

11.132 Tishenko 反应 Tishenko Reaction

〔V. Tishenko, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 38,355(1906); L. Claisen, *Ber.*, 20,646(1887).〕

Tishenko 反应又称 Tishenko-Claisen 反应。在烷氧基化合物催化下，由醛歧化生成酯的反应。如果烷氧化合物是烷氧基铝，如三异丙氧基铝，就得到了异丙基酯。此反应同样也可被Al_2O_3所催化。



（a）用烷氧基钠催化　（b）用三异丙氧基铝催化

图11.132　Tishenko反应

11.133　Ullmann 反应　Ullmann Reaction

〔F. Ullmann, *Ann.*, 332, 38(1904).〕

在铜催化下，由两摩尔芳卤代物合成联芳基化合物的反应。

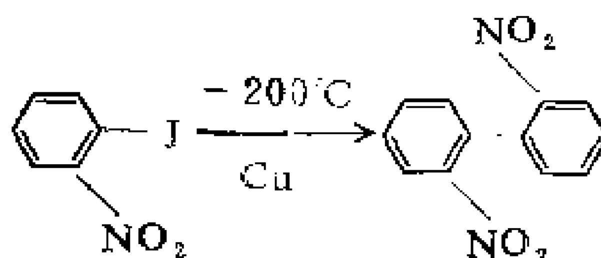


图11.133　Ullmann反应

11.134　Vilsmeier 反应　Vilsmeier Reaction

〔A. Vilsmeier and A. Haack, *Ber.*, 60, 119 (1927).〕

应用二甲基甲酰胺将醛基导入到活化的芳香环上的一种合

成醛的方法。

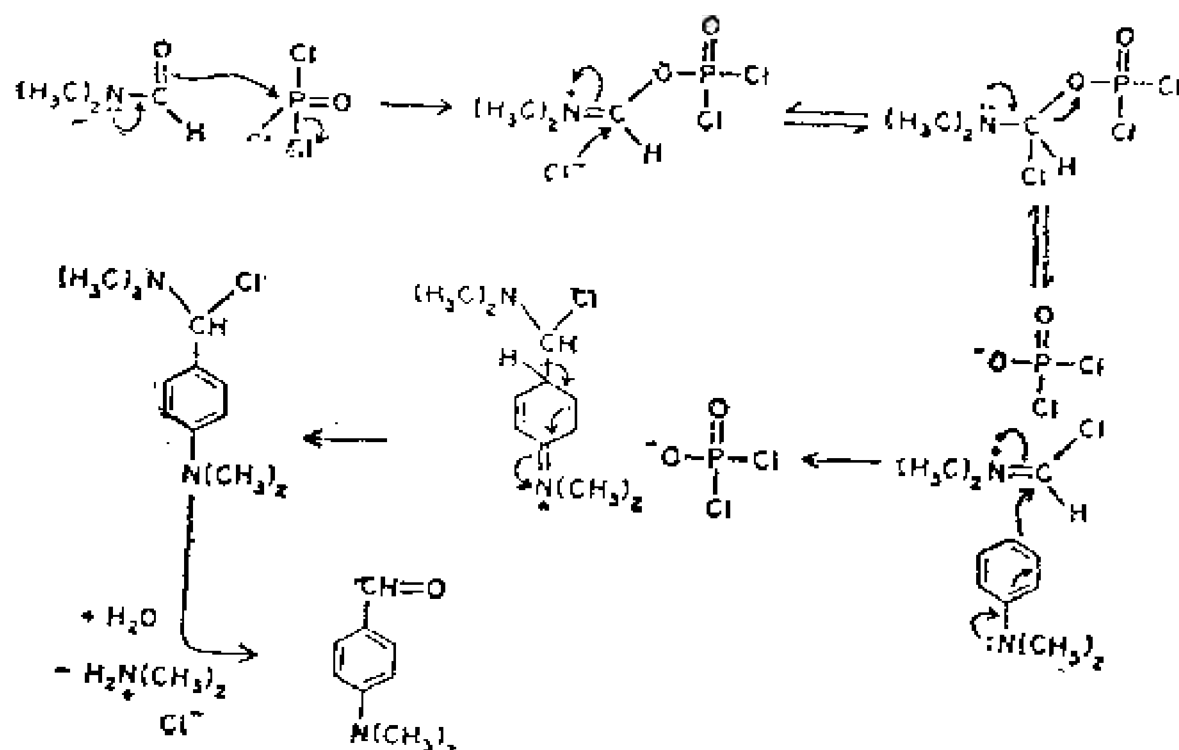


图11.134 Vilsmeier反应

11.135 Wagner-Meerwein-Whitmore 重排 Wagner-Meerwein-Whitmore Rearrangement

〔G. Wagner, *J. Russ. Phys. Chem.*, 31,690 (1899); H. Meerwein, *Ann.*, 405,129 (1914); F. Whitmore and H.S. Rothrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1106(1933).〕

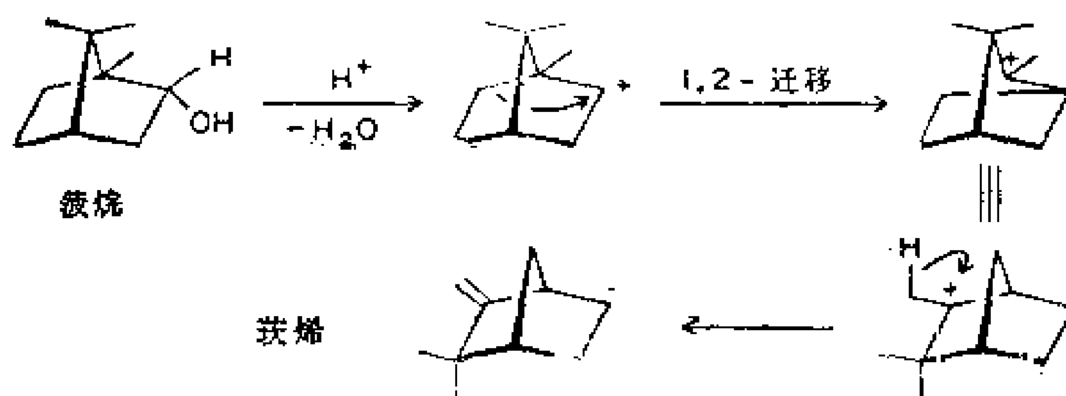


图11.135 Wagner-Meer Wein-witmore重排

负氢离子或R^-从相邻的碳原子上迁移到一个正碳离子中心，所以称为1,2-迁移，在阐明某些天然产物重排现象中是有特别重要的意义。如莰烷脱水成莰烯。

11.136 Wallach 重排 Wallach Rearrangement

〔O. Wallach and L. Belli, *Ber.*, 13, 525(1880).〕

在酸催化下，氧化偶氮苯类重排得到对羟基偶氮苯类。有时是邻羟基偶氮苯类的反应。

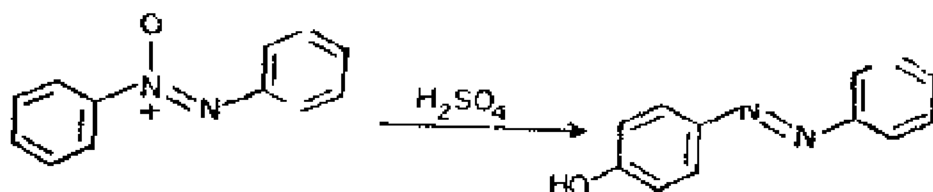


图11.136 Wallach重排

11.137 Willgerodt-Kindler 反应 Willgerodt-Kindler Reaction

〔C. Willgerodt, *Ber.*, 20, 2467(1887); K. Kindler, *Ann.*, 431, 193(1923).〕

在吗啉存在下，用硫处理芳烷基酮，随后进行水解，使其转变成相同碳原子数的羧酸的反应。

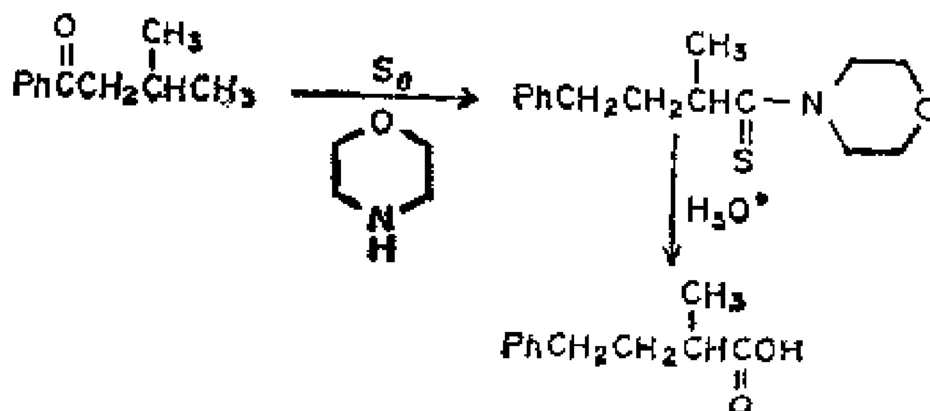


图11.137 Wilgerodt-Kindler反应

11.138 Williamson 醚合成 Williamson Ether Synthesis

〔A.W. Williamson, *J.Chem. Soc.*,229(1852).〕

由卤代烷与烷氧化物反应的一种合成醚的方法。

$$CH_3CH_2O^- + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + Br^-$$

图11.138 Williamson醚合成

11.139 Wittig 重排 Wittig Rearrangement

〔G. Wittig and L. Lohmann, *Ann.*, 550, 260 (1942).〕

由碱诱导的醚经1,2-移位重排为醇的反应。

$$PhCH_2OCH_3 \xrightarrow{PhLi} Ph\bar{C}H-O-CH_3\ (Li^+) \longrightarrow Ph\bar{C}H-\dot{O}\ Li^+\ \ \cdot CH_3 \longleftrightarrow PhCH-O^-\ Li^+\ \cdot CH_3 \longrightarrow PhCH(CH_3)OLi \xrightarrow{H_2O} PhCH(CH_3)OH$$

图11.139 Wittig重排

11.140 Wittig 反应 Wittig Reaction

〔G. Wittig and G.Geissler, *Ann.*,580,44(1953).〕

醛或酮的 $>C=O$ 键转变为 $>C=C<$ 键的反应。其历程是由卤烷与Ph_3P反应，形成鏻鎓卤代物，随后用碱处理得到磷碳叶立德，再与羰基组分反应形成烯，同时消除$Ph_3P=O$。

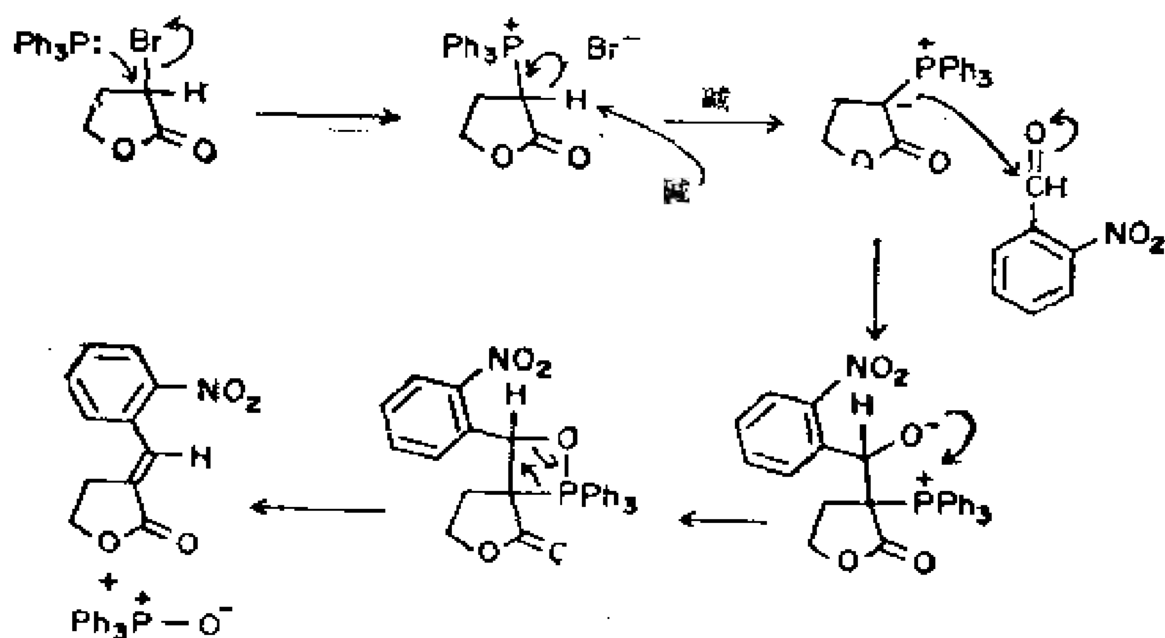
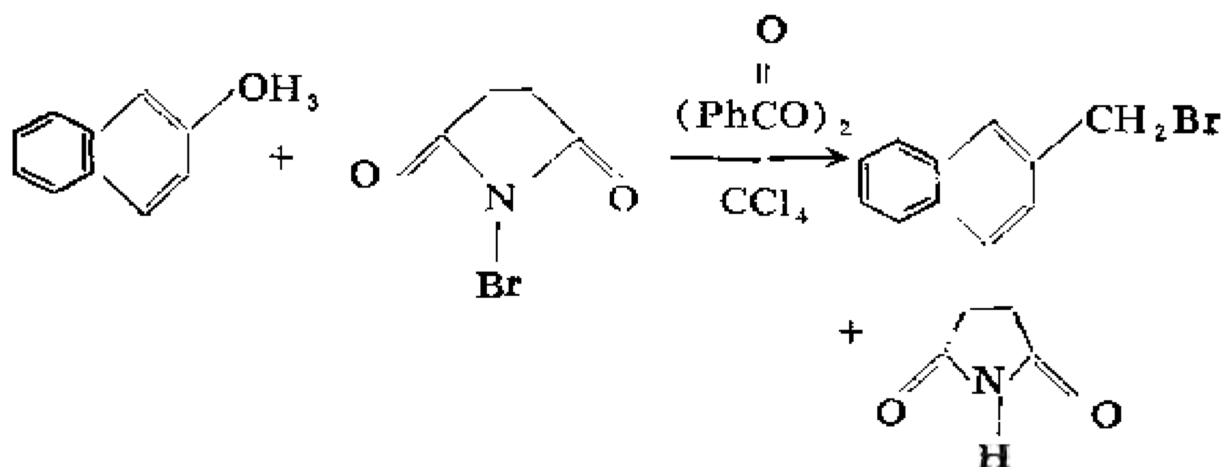


图11.140 wittig反应

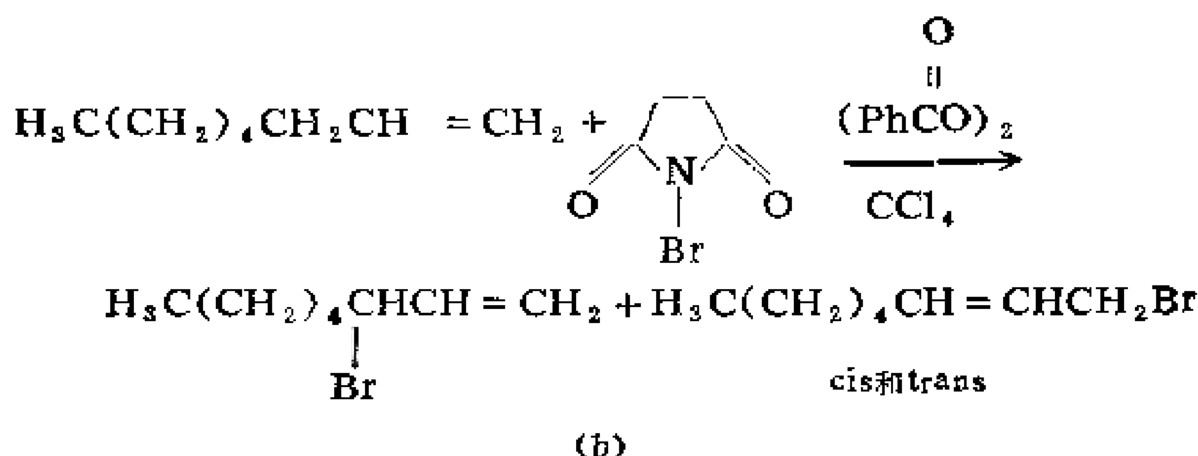
11.141 Wohl-Ziegler 溴代 Wohl-Ziegler Bromination

〔A. Wohl, *Ber.*, 52, 51(1919); K. Ziegler, A. Spath, E. Schaaf. W. Schumann, and E. Winkelmann, *Ann.*, 551, 80(1942).〕

应用 NBS 进行苯甲基或烯丙基的溴代反应。此反应易发生烯丙基重排。



(α)



(a) 苯甲基位置上的溴代　(b) 伴有重排的烯丙基的溴代

图11.141　Wohl-Ziegler溴代

11.142　Wolff 重排　Wolff Rearrangement

〔L. Wolff, *Ann.*, 394, 25(1912).〕

在加热（非催化或金属催化）或光照下使重氮酮重排成烯酮的反应。此反应是Arndt-Eistert 合成（见11.04）的一个步骤。

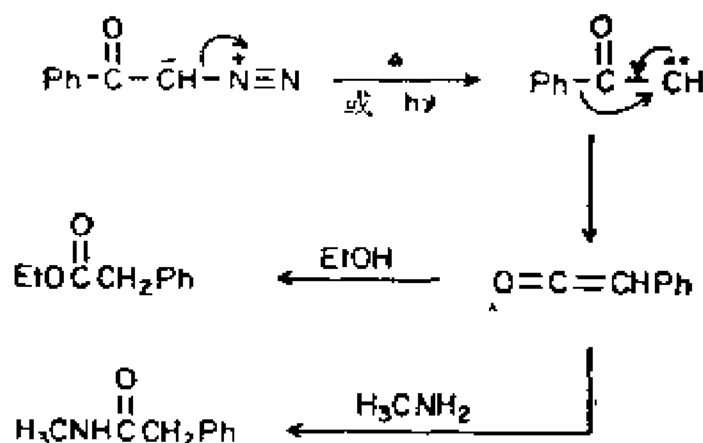


图11.142　Wolff重排

11.143　Wolff-Kishner 还原　Wolff-Kishner Reduction

〔N.Kishner, *J. Russ Phys.Chem. Soc.*, 43,582 (1911); L. Wolff, *Ann.*, 394, 86(1911).〕

醛或酮的羰基经相应的腙，在一个封管内用KOH水溶液或用高沸点溶剂（黄鸣龙改进法）处理，变成亚甲基的反应。

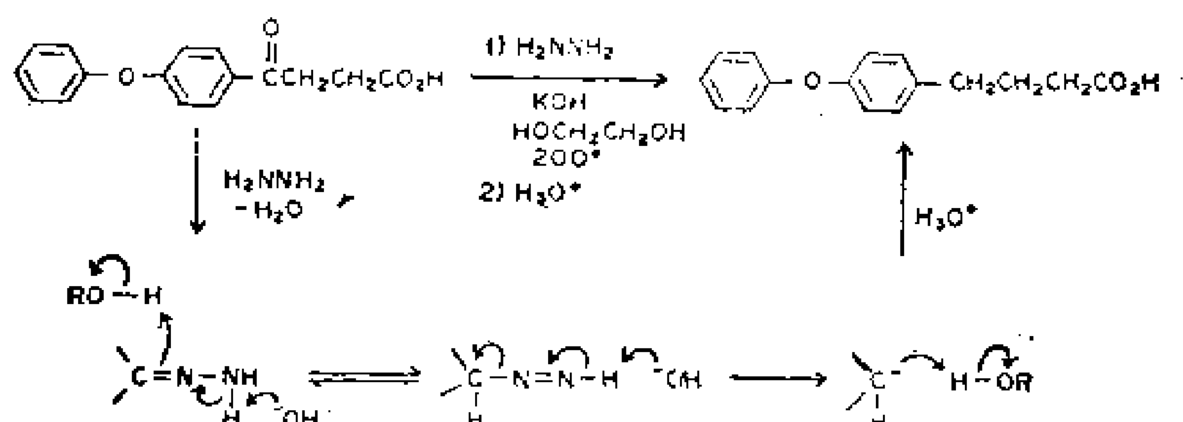


图11.143 Wolff-Kishner还原

11.144 Woodward 羟基化 Woodward Hydroxylation

〔R. B. Woodward, U.S. Patent 2,687,435 (1954).〕

用碘和醋酸银使烯烃顺式羟基化的反应。

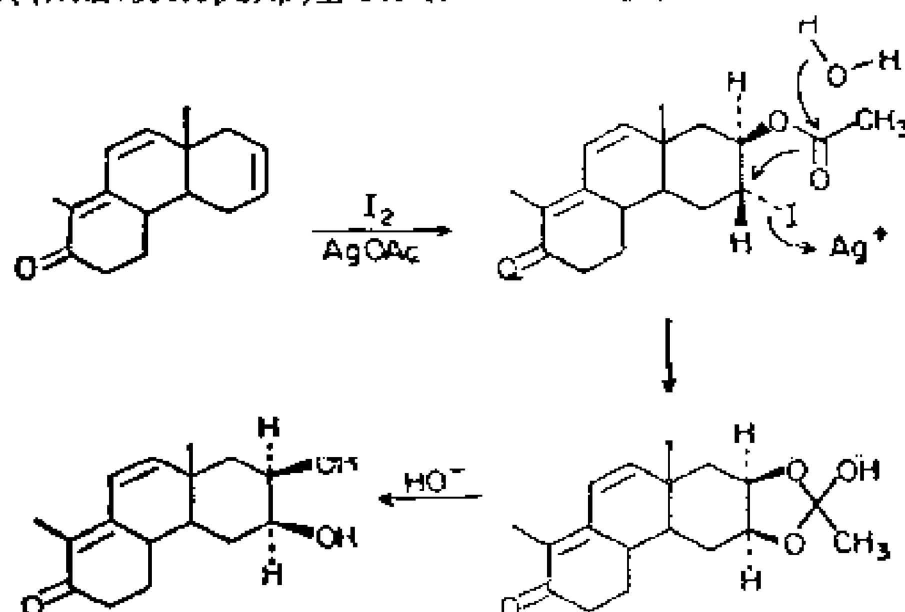


图11.144 Woodward羟基化

11.145 Wurtz 偶合反应 Wurtz Coupling Reaction

〔A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, 〔3〕44, 275 (1855).〕

两摩尔卤代烷通常在钠的作用下发生烷基偶合，合成烷烃的反应。

$$2CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{Na} CH_3(CH_2)_6CH_3 + 2NaCl$$

图11.145 Wurtz偶合反应

11.146 Wurtz-Fittig 反应 Wurtz-Fittig Reaction

〔B. Tollens and R. Fittig, *Ann.*, 131, 303 (1864).〕

芳烃与烷基偶合，为改进的Wurtz偶合反应。

$$Ph-Br + CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}Br \xrightarrow{Na} PhCH_2CH_2CH_2CH_3$$

图11.146 Wurtz-Fittig反应

11.147 芳香硝基化合物的Zinin 还原 Zinin Reduction of Nitroarenes

〔N. Zinin, *J. Prakt. Chem.*, 〔1〕 27, 140 (1842).〕

应用S^{2-}为还原剂使硝基还原成氨基的反应。

$$4\ Ar\text{-}\overset{+}{N}(=O)O^- + 6\ S^{=} + 7\ H_2O \longrightarrow 4\ Ar\text{-}NH_2 + 3\ {}^-S\text{-}SO_2\text{-}O^- + 6\ OH^-$$

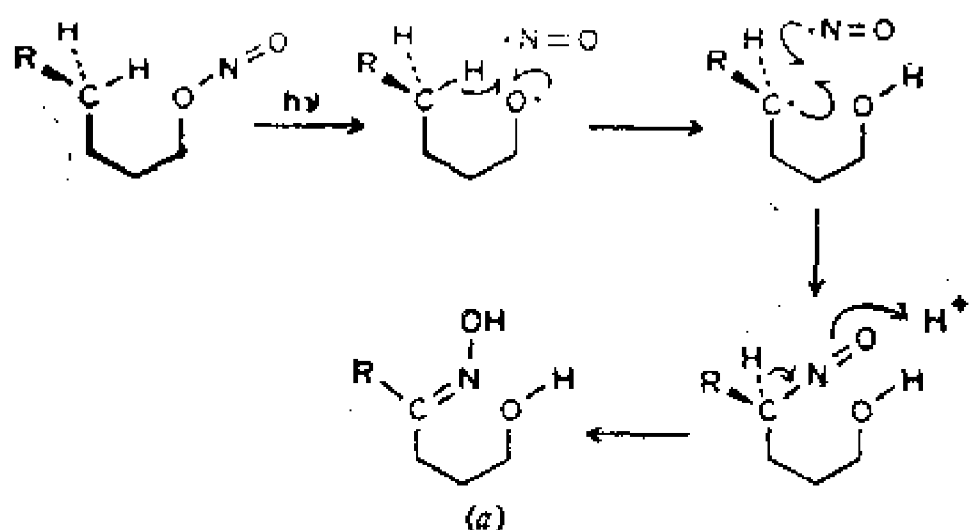
(1-硝基蒽醌 $\xrightarrow{S^{=}}$ 1-氨基蒽醌)

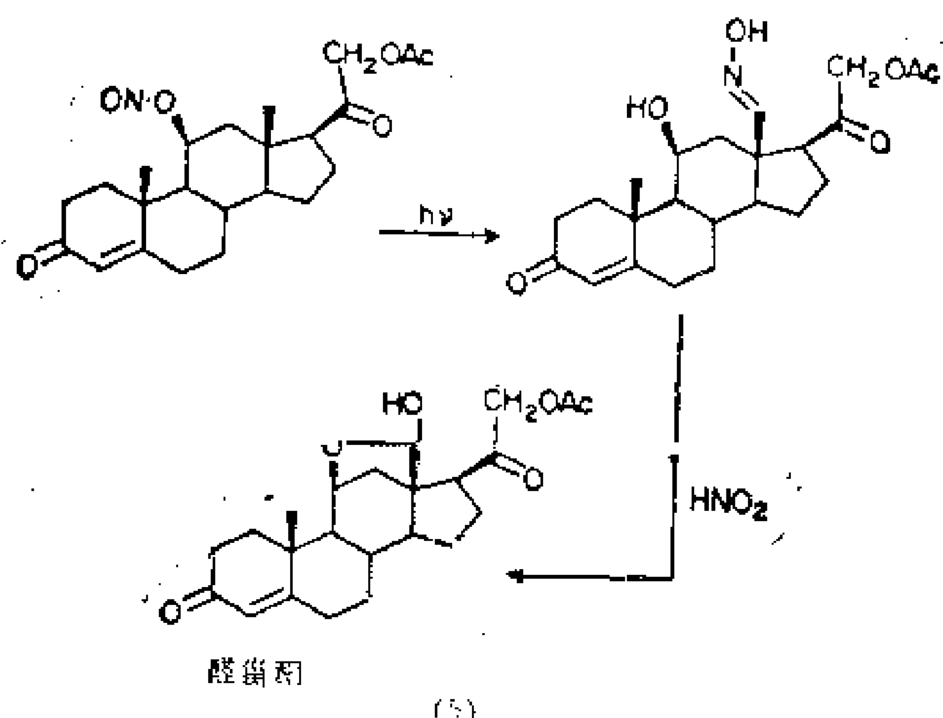
图11.147 芳香硝基化合物的Zinin还原

11.148 Barton 反应 Barton Reaction

〔D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, and M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 2640(1960); 83, 4076(1961).〕

将亚硝酸酯类转变为γ-肟基醇类的反应。此反应通过均裂为氧化亚氮（NO）和烷基游离基，后者夺取远离和不活泼的氢原子。在甾体合成中有重要应用。





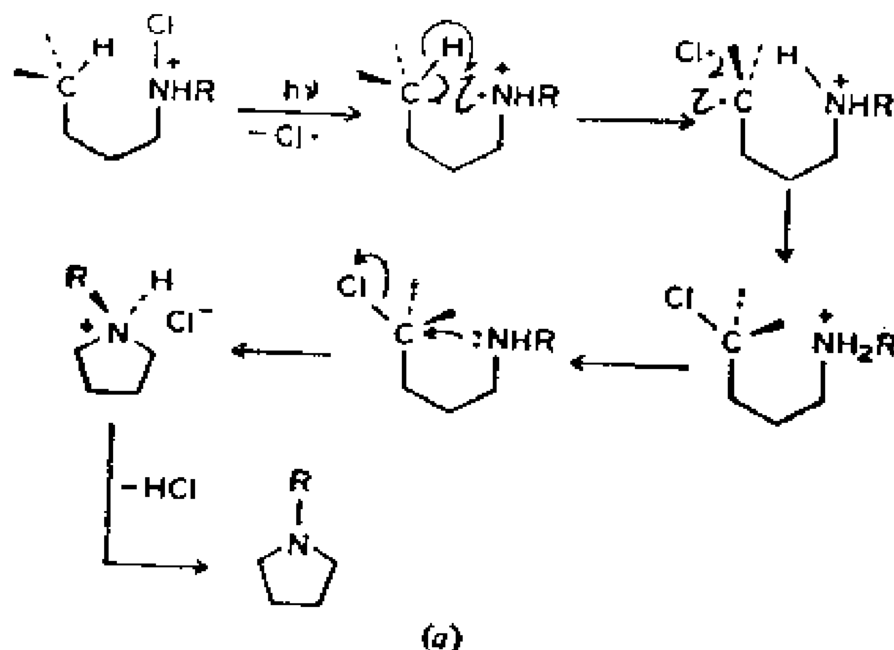
(a) γ-肟基醇的合成　(b) 醛甾酮的合成

图11.148　Barton反应

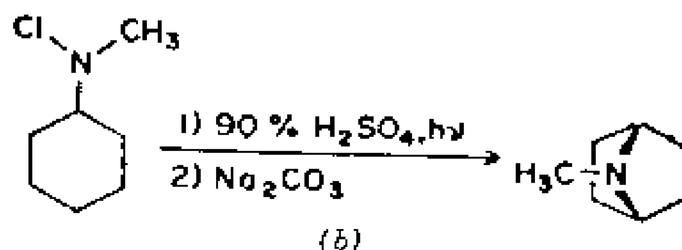
11.149 Hofmann-Löffler-Freytag 反应 Hofmann-Löffler-Freytag Reaction

〔A. W. Hofmann, *Ber.*, 16, 558(1883); 18,5, 109(1885); K. Löffler and C. Freytag, *Ber.*, 42, 3427(1909).〕

在热或光照条件下，质子化的N-卤代胺均裂形成含卤代烷基的胺盐，将胺盐中和生成环胺的反应。此反应在制备五元含氮环状化合物上特别有用。



(a)



(b)

(a) 一般图示 (b) 含氮环的制备

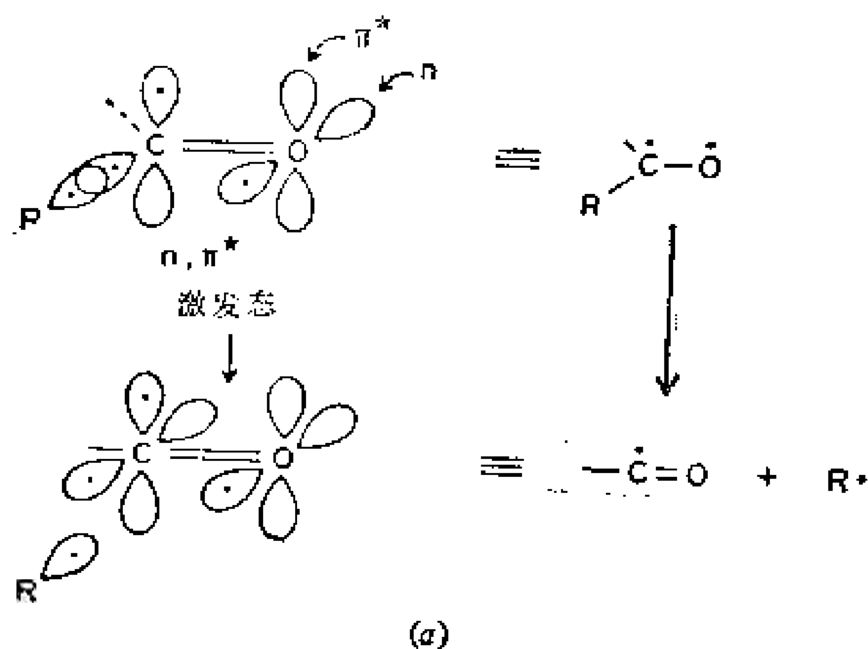
图11.149 Hofmann-Loffler-Freytag反应

11.150 Norrish Ⅰ型裂解 Norrish Type Ⅰ Cleavage

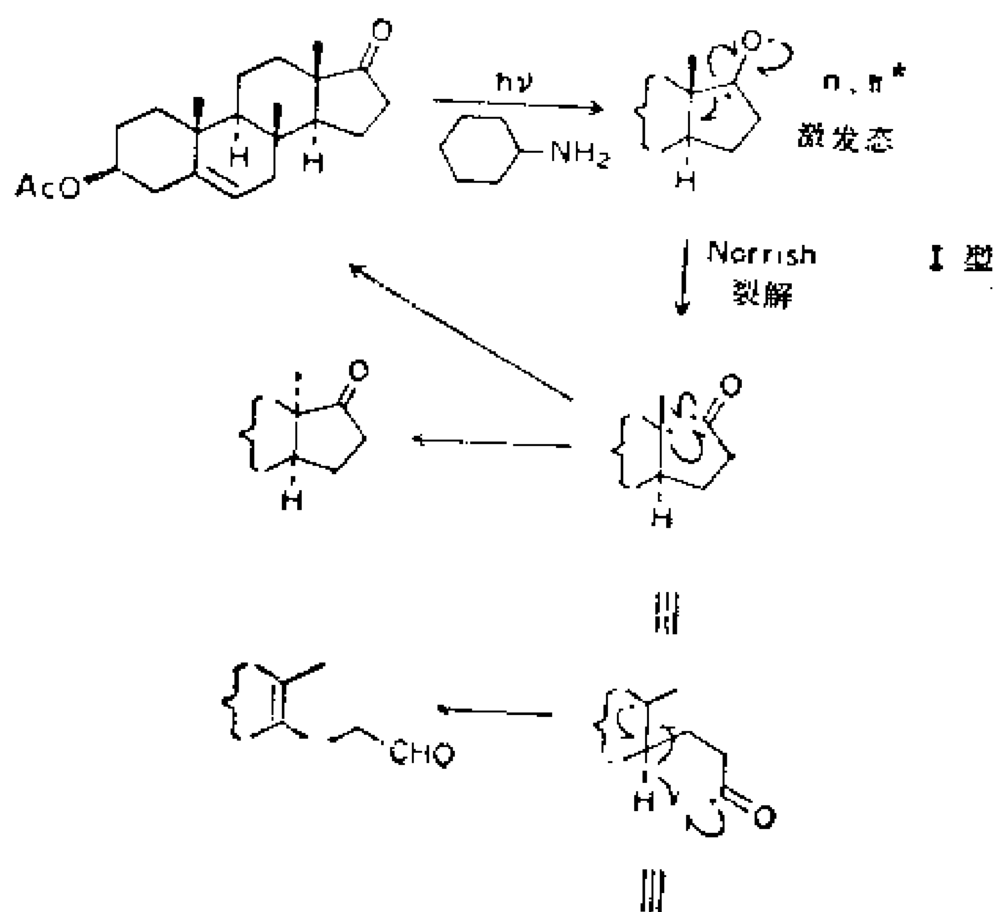
〔R. G. W. Norrish and C. H. Bamford, *Nature*, 138, 1016(1936); 140, 195(1937).〕

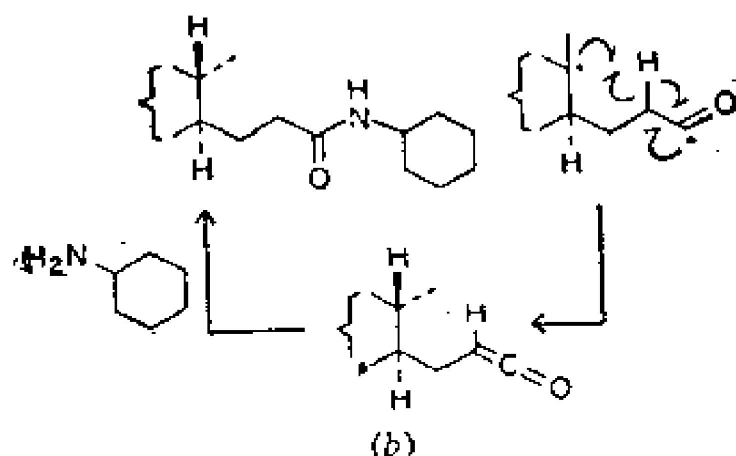
从羰基n,π*态开始其初级光化学过程是羰基上一个烷基的均裂叫做Norrish Ⅰ型裂解。已经发现这个过程在环酮的环

裂解中有合成价值。


π*
n
C
O
R
n, π*
激发态
R
C
O
C—O
R
—C=O
+
R·

(a)


O
AcO
H
H
hν
NH₂
O·
n, π*
激发态
H
Norrish
裂解
I 型
O
H
O
H
CHO
H
O

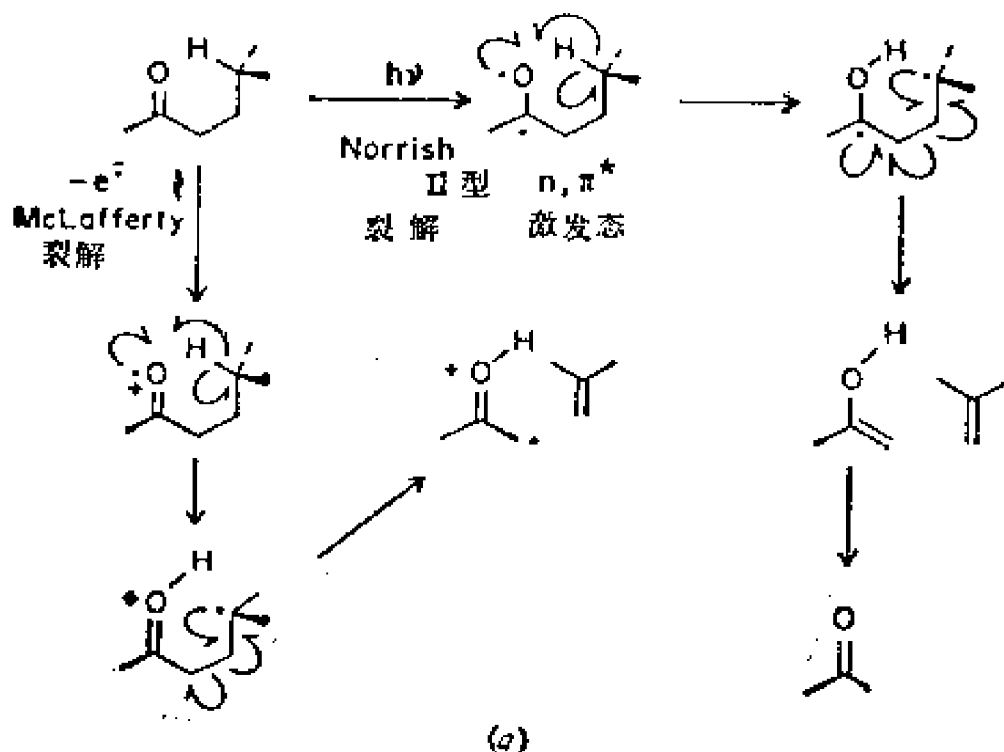


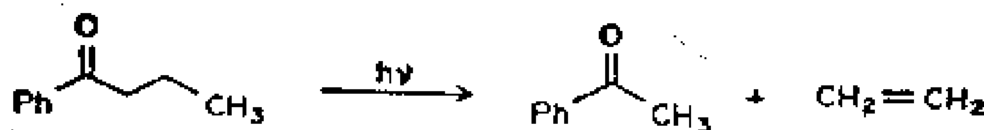
(a) 一般图示　(b) 环酮的环裂解

图11.150　Norrish Ⅰ型裂解

11.151　Norrish Ⅱ型裂解　Norrish Type Ⅱ Cheavage

〔R.G.W. Norrish and C.H. Bamford, *Nature*, 138,1016 (1936); 140, 195(1937).〕





(a) 一般图示　(b) 苯基正丙基酮的裂解

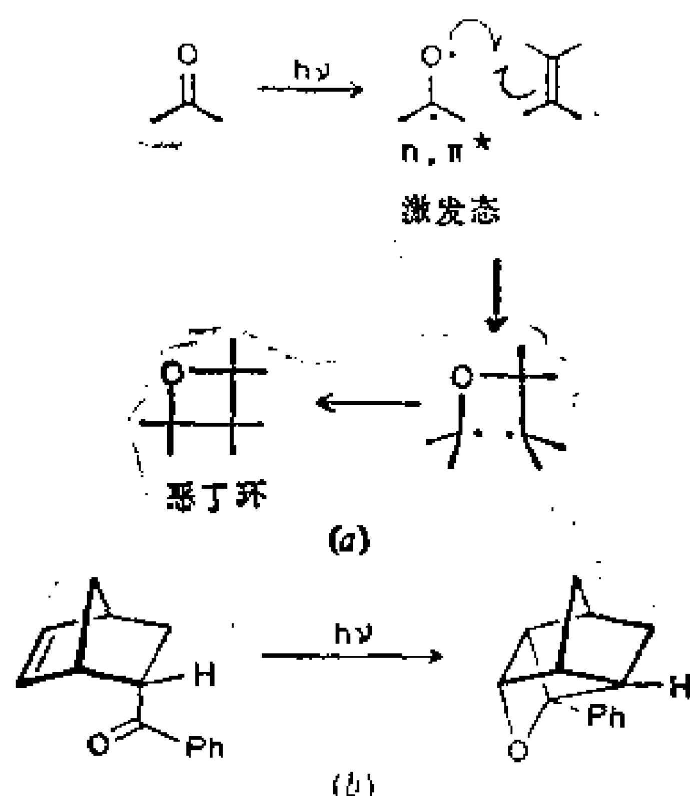
图11.151 Norrish Ⅱ型裂解

从羰基n,π* 态开始，并按照因 γ-氢被夺去而引发的六中心碎裂作用进行的过程叫做NorrishⅡ型裂解。产物是烯和可互变为羰基的烯醇。在羰基化合物质谱裂分时发生类似的反应。下图（a）与McLafferty裂解一致。

11.152 Paterno-Büchi 反应 Paterno-Büchi Reaction

〔E. Paterno and G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, 39, 341(1909); G. Büchi, C. G. Inman, and E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4327 (1954).〕

在电子激发态 >C=O 和基态烯之间发生的环加成反应，生成噁丁环。这是合成四元环醚唯一的好方法。



（a）一般图示 （b）噁丁环的合成

图11.152 Paterno-Buchi反应

11.153 光加成 Photoaddition

在光的影响下，极性分子与重键加成的一大类反应。

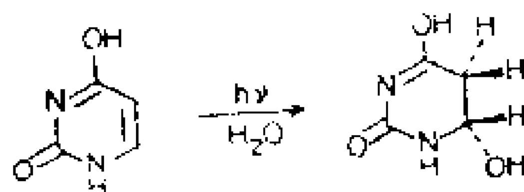


图11.153 光加成

11.154 光环加成 Photocycloaddition

在一大类光引发的反应中，两个重键体系的两端通过 σ 键联结在一起的反应。属于此类型反应的最普通实例是两个乙烯形成环丁烷。

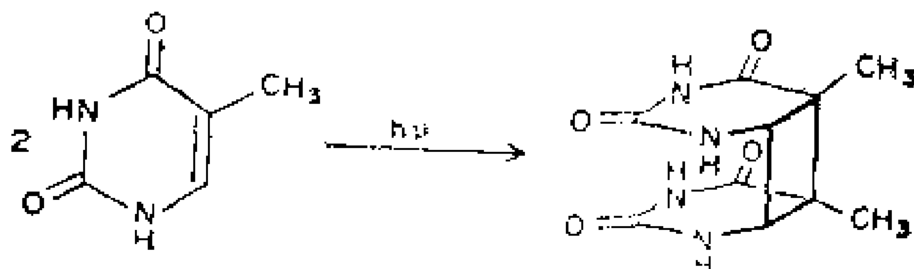


图11.154 光环加成

11.155 光消除 Photoelimination

在光引发下，从一个大分子中脱除一个原子或小的分子碎片，如硫、氧、一氧化碳、二氧化碳、分子氮或二氧化硫等的变化。

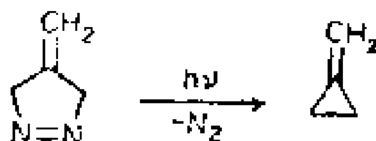


图11.155 光消除

11.156 光-Fries 反应 Photo-Fries Reaction

在溶液中，酚酯的光解形成邻或对乙酰酚（乙酸酚酯）的混合物的反应。在气相时，溶剂的笼状效应不起作用时，可以形成许多其它的产物。

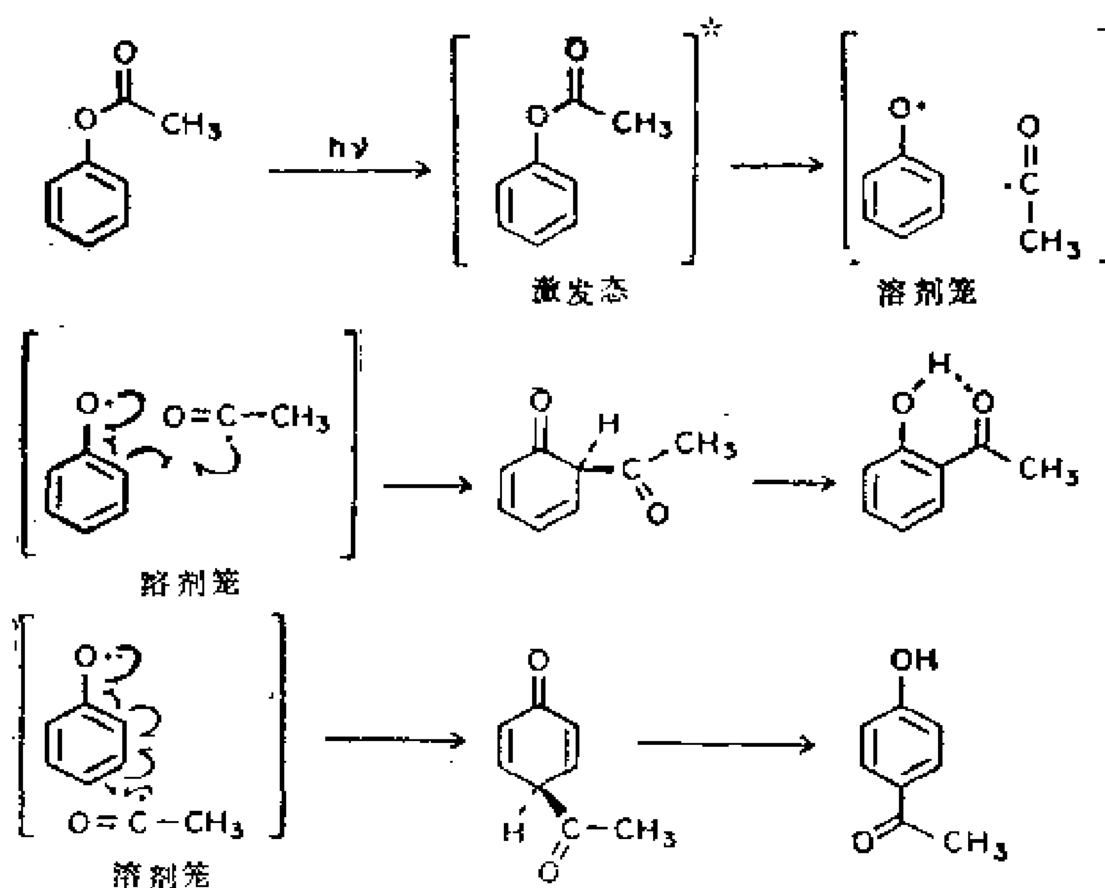
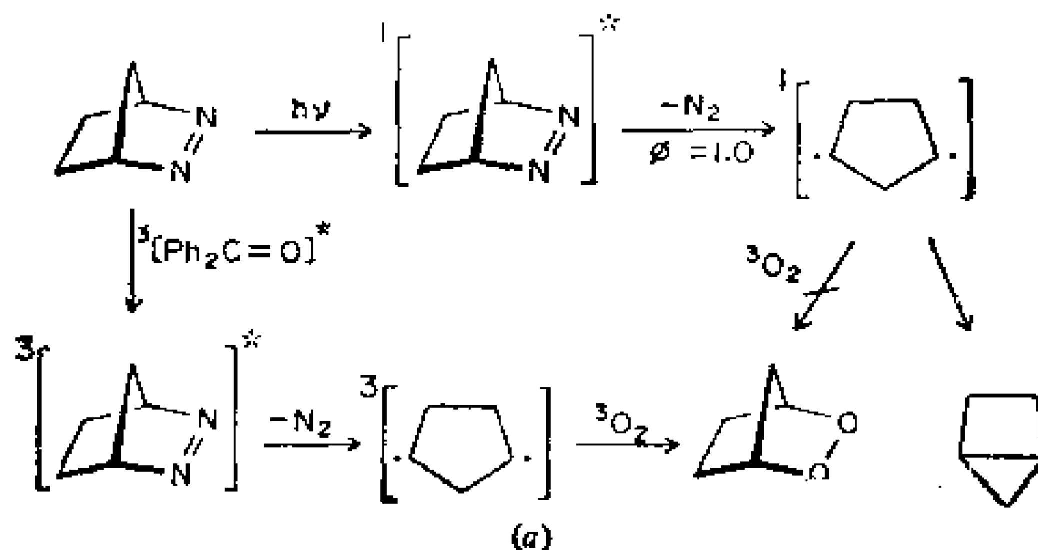


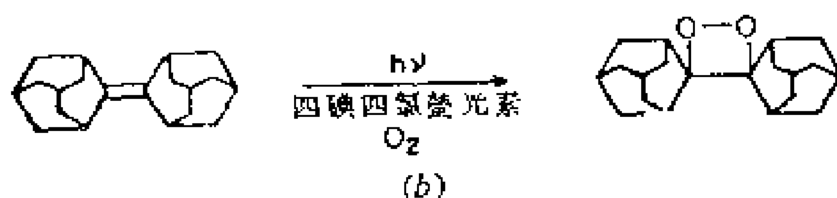
图11.156 光—Fries反应

11.157 光氧化 Photooxygenation

由光引发的三线态氧与游离基（光氧合Ⅰ型）或光引发的单线态氧与烯类（光氧合Ⅱ型）的反应。



(a)



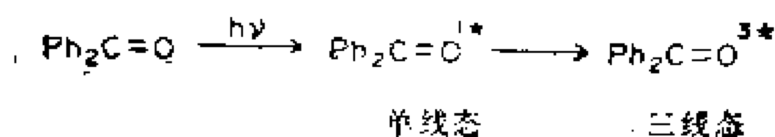
(b)

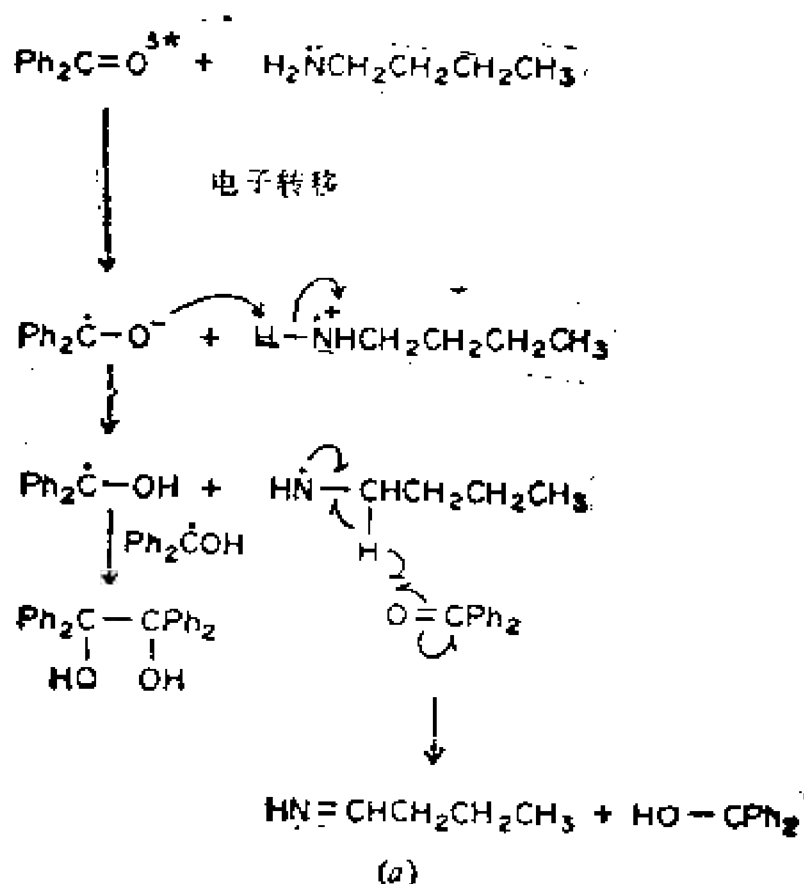
(a) Ⅰ型　(b) Ⅱ型

图11.157　光氧化

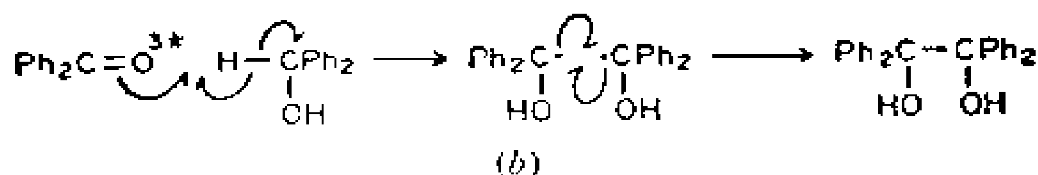
11.158　光还原　Photoreduction

在电子给予体或氢原子给予体的存在下，多种多样官能团进行的光引发还原。





(a)



(a) 电子给予体　(b) 氢原子给予体

图11.158 光还原

11.159 Yang 环合 Yang Cyclization

〔N.C. Yang and D-D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2913(1958).〕

Norrish Ⅱ型双自由基发生偶合（而不是碎裂）形成环丁醇的反应，其收率低到中等。

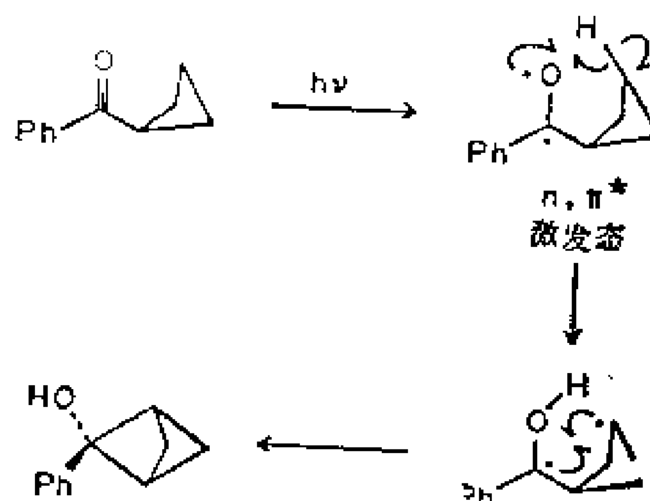


图11.159 Yang环合

中外人名对照表

Alder. K 阿尔德
Arbuzov.A.E 阿尔布佐夫
Arndt.F 阿恩特
Bachmann. W. E 贝克曼
Backlund. B 巴克卢德
Von Baeyer.A 拜耳
Bamford. C. H 班福德
Bamford. W. R 班福德
Barbier. P 巴比尔
Bart. H 巴尔特
Barton. D. H.R巴顿
Bauer. E 鲍尔
Baumann. E 鲍曼
Baumann. W 鲍曼
Beckmann. E 贝克曼
Belleau. B 贝尔奥
Birch. A. J. 伯奇
Bischler. A 毕史勒
Boord. C. E 布尔德
Von Braun. J 布朗
Bücherer. H. T 布克尔
Büchi. G 比希
Büchner. E 布克纳
Cannizzaro. S 康尼查罗
Chapmann. A. W 查普曼
Chichibabin. A. E 齐齐巴宾
Chugaev. L 楚加耶夫

Claisen. L 克莱森

Clarke. H. T 克拉克

Clemmensen. E 克莱门森

Cope. A. C 科普

Crafts. J. M 克拉夫斯

Criegee. R 克里格

Curtius.T 柯蒂斯

Darzens. G 达嗪斯

Demjanov. N. J 捷米扬诺夫

Dieckmann. W 狄克曼

Diels. O 狄尔斯

Doebner. O 多布额尔

Edman. P 埃德曼

Eistert. B 艾斯特

Elbs. K 埃尔斯

Emmons. W. D 埃蒙斯

Eschweiler. W 埃施韦勒

Etard. A.L 埃塔得

Favorsky.A.E 法沃斯基

Fischer. E 费歇尔

Fischer. O 费歇尔

Fittig. R 费悌息

Freytag. C 弗雷塔格

Friedel. C 傅瑞德尔

Friedländer. P 弗里德兰德

Fries. A 傅瑞斯

Fritsch. P 弗里奇

Fujimoto. G. I 富吉莫托

Gabriel. S 盖伯瑞尔

Gattermann. L 加特曼
Glaser. C 格拉泽
Gomberg.M 冈伯格
Griess.P 格里斯
Grignard.V 格林纳尔
Grob. C. A 格劳布
Grundmann.C 格伦德曼
Haaf. W 哈夫
Haller. A 哈勒
Hantzsch. A 汉茨施
Harries. C 哈里斯
Hell. C 黑尔
Hepp. E 赫普
Hoesch. K 赫施
Hoffman. H 霍夫曼
Hofmann.A.W 霍夫曼
Horner. L 霍纳
Houben. J 霍本
Huang-Minlon 黄鸣龙
Hunsdiecker. H 洪赛迪克尔
Hunsdiecker. C 洪赛迪克尔
Jacobsen.O 雅各布荪
Japp. F. R 贾普
Kiliani.H 基里恩
Kindler.K 金德勒
Kishner.N 吉日聂尔
Klingemann.F 克林曼
Knoevenagel.E 克脑文盖尔
Knorr.L 诺尔

Kochi. J. K　科奇
Koch. J　科克
von Koch. H　科克
Kolbe. H　科尔伯
von Kostanecki. S　科斯坦基
Krestovnikov. A　克瑞斯托夫尼可夫
Kröhnke.F　克勒恩克
Leuckart.R　柳卡尔特
Lewis. G.N.　路易斯
Löffler. K　洛夫勒
Lossen.W　罗申
Madelung. W　马德隆
Mannich. C　曼尼许
Markovnikov. W　马尔可夫尼可夫
McFadyen. J.S　麦克法迪恩
Meerwein. H　米尔外因
Meyer.K.H　迈耶
Meyers.A.I.　迈耶斯
Michael. A　迈克尔
von Miller. W　米勒尔
Moffatt.J.G　莫法特
Mueller. J　米勒
Müller. E　米勒
Napieralski. B　那皮拉斯尔
Nenitzescu.C.D　聂尼特蔡斯克
Norrish. R. G. W　欧瑞西
Oppenauer. R. V　欧芬脑尔
Pall. C　帕路

Passerini. M 帕塞林
Paterno. E 佩特诺
von Pechmann. H 佩奇曼
Perkin. W. H 伯琴
Pfitzner. K. E 菲蔡纳
Pictet. A 皮克太特
Polonovski. M 波罗诺夫斯基
Pomeranz. C 波梅兰
Ponndorf. W 彭道夫
Prevost. C 普沃斯
Prins. H. J 普林斯
Pschorr. R 肖尔
Ramberg. L 拉母贝格
Reformatsky. S 雷佛马斯基
Reimer. K 赖默
Reissert. A 瑞斯尔特
Remfry. F. G. P 雷姆弗里
Ritter. J. J 里特
Robinson. R 罗宾森
Rosenmund. K. W 罗斯曼得
Rupe. H 拉夫
Sandmeyer. T 桑德迈尔
Sanger. F 桑格
Schiemann. G 席曼
Schiff. H 希夫
Schlittler. E 施利特
Schmidt. J. G 施密特
Schmidt. K. F 施密特
Schotten. C 肖特

Schuster. K 舒斯特
Simmons. H. E 西莫斯
Simonis. H 西莫尼斯
Skraup. Z. H 斯克劳普
Smich. R. D 史密斯
Sommelet. M 索木来特
Sonn. A 索恩
Speier. A 斯派尔
Spengler. T 斯彭格勒
Stephen. H 史蒂芬
Stevens. T. S 史蒂文斯
Stobbe. H 斯陶布
Strecker. A 斯特雷克
Teuber. H. J 托伯
Thiele. J 蒂勒
Thorpe. J. F 索普
Tiemann. F 蒂曼
Tishenko. V 齐申科
Tollens. B 土伦
Ullmann. F 乌尔曼
Verley. A 维尔来
Villiger. V 菲林格
Vilsmeier A 维路斯梅尔
Volhard. J 福尔哈德
Wagner. G 瓦格聂尔
Wallach, O 沃利赫
Whitmore. F 惠特莫尔
Wieland. H 威兰
Willgerodt. C 维尔格罗特

Williamson. A.W　威廉森

Wittig. G　威蒂西

Wohl. A　沃尔

Wolff. L.　沃尔夫

Woodward. R. B　伍德沃德

Wurtz. A　伍尔兹

Yang. D-D. H　杨氏

Yang. N. C　杨氏

Zelinsky. N　泽林斯基

Ziegler. K　齐格勒

Zinin. N　齐宁

第十二章 有机金属化合物

Organometal Compounds

本章目录

12.01 金属 Metals

具有下列特征的元素：高导电性，且随温度升高而降低；高导热性；高延展性，易伸展而不脆；可锻性，被锤炼成形而不破裂。

12.02 周期表中的分类 The Periodic Classification

图12.02是周期表的一种型式。双线区域（A族）及粗黑线区域（B族）为金属；单线区域为非金属，界于中间性质的元素则画虚线表示。最后一组的元素有时称为准金属或半金属，其中包括硼、硅、锗、砷、锑和碲。金属和准金属间无明显区别，且在分类上也不一致。金属的特性是离解能低，即易给出

族中的过渡金属为ⅧB族。表示原子的电子构型（见2.56）以主量子数n，下面加上角量子轨道名称s，p、d……，每一个字母都带有指出该轨道中电子数的上标。如氮原子（原子序数为7）在基态时的电子构型是$1s^2 2s^2 2p^3$。在波尔原子理论中，n的数值与层数相应，$n=1$，2，3，4，5……，分别相应于大写字母K、L、M、N、O……。这些层能容纳的最多电子分别是2、8、18、32、32。A族元素的外层或价电子层有1～7个电子，并有固定的价态。族的数目则相当于价电子数目，例如：Ca(ⅡA)，Al(ⅢA)，C(ⅣA)等。A族的元素常称为代表性元素或主族元素，B族元素则称为过渡元素。

元素周期表见附页。

12.03 碱金属 Alkali Metals

周期表中第一竖行（IA族）的元素。氢的正确位置尚有争论。由于它的单个价电子，应与碱金属同列到IA族的位置。但它同时又比第一个稀有气体（氦）少一个电子，因而应列在ⅦA族的位置，作为卤素的同类。

12.04 碱土金属 Alkaline Earth Metals

周期表中第二竖行（ⅡA族）的元素。

12.05 过渡金属 Transition Metals

周期表中间的元素。也可把它们看作是插到周期表左边碱金属及碱土金属和右边非金属之间过渡范围的元素，有几个比较更专门的定义：（1）除A族外的全部元素，（2）具有部分填充的d或f层的元素，（3）具有部分填充的d或f层的元素，以元素形式或以它们任何的一般氧化态形式。大多数周期表是根据第一个定义来分类的。按照这一定义，Zn（以及其它ⅡB族金属）是一种过渡金属，尽管它的电子构型是（氩核）$3d^{10}4s^2$，并且它在所有的化合物中都表现为正二价，相应于一个填满的d构型（$3d^{10}$）。在建立第四横排元素的电子构型时，第一个过渡金属系列以占有$3d$电子层的（Sc）开始。由于

有5个可容纳十个电子的d轨道，从Sc开始，以Zn结尾的这十个元素可以设想为由逐一增加d电子而形成，因而就提供了包括Zn作为过渡金属的依据。然而，这种电子逐一增加并不符合事实，铬有（氩核）$3d^5 4s^1$电子构型。下一个元素的电子进入$4s$轨道，而不是$3d$轨道。如锰的构型是〔氩核〕$3d^5 4s^2$。对铬和锰来说，优势电子构型具有$4s$轨道被占有的特征，因为这样才能提供由单电子占据的五个简并d轨道。由于这种构型减少了电子与电子间的相互作用，导致了一种特殊稳定的"半满"层。定义（2）排除ⅠB和ⅡB族金属，由于它们有填满了的d（或d和f）轨道，这两族元素常常称为过渡后金属。定义（3）包括ⅠB金属，即Cu，Ag和Au。因为，以Cu^{2+}为例，它有d^9电子构型，虽然Cu^-及Cu元素有d^{10}电子构型，同时，又由于ⅠB族金属的化学性质与过渡金属很相似，有机化学家一般情愿采用定义（3）。最后，9个Ⅷ族金属还是被排在一起，尽管其中一些具有不同的d构型，如Fe，Co和Ni。在Ⅷ族每竖行的元素，如Fe，Ru和Os都具有类似的性质。

12.06 第一、第二和第三过渡金属系列 First, Second, and Third Transition Metal Series

相当于周期表中第四、第五和第六周期的过渡金属。它们合并称为主过渡金属或d组元素。

12.07 内部过渡金属 Inner Transition Metals

在周期表中第六横排中的前十五个过渡金属构成了第一内部过渡金属系列，它们是以$4f$和（或）$5d^1$轨道的占有为特征，该系列又称为镧系，它从镧（原子序数57）开始，以镥（原子序数71）终止。第二过渡金属系列是由第七周期前十五个过渡金属组成。它们均以具有$5f$和（或）$6d^1$电子为特征，该系列又称为锕系，它以锕（原子序数89）开始，以铹(原子序数103)结尾。有些化学家将镧系和锕系分别局限于第一个成员后面的十四个元素，但由于化学相似性，一般都将每系的十五个元素

合并在一起。

12.08 铀后元素 Transuranium elements

在周期表中所有铀（原子序数92）后面的元素。其中没有一个是天然存在的。

12.09 制币金属 Coinage Metals

指ⅠB族金属—铜、银和金，由于历史上用于造币而得名。

12.10 有机金属化合物 Organometal Compounds

最狭义的定义是具有金属原子直接与一个或更多碳原子成键的化合物。这一定义将排除非金属直接与碳键合的化合物，如四甲基硅 $(CH_3)_4Si$。这一定义也将排除不具有金属—碳直接键合的化合物，尽管它们可以有通过氧、氮或磷与有机基团键合的金属元素，如三异丙醇铝，$Al[OCH(CH_3)_2]_3$；氯化三(乙二胺)络高钴$[Co(en)_3]Cl_3$或四(三苯膦)铂，$[pt(pph_3)_4]$不能认为是有机金属化合物。另一方面，普鲁士兰，$Fe_4[Fe)CN)_6]$，亚铁氰化铁，应当是有机金属化合物，虽然大多数化学家把它看作为无机化合物，但它是有机金属化合物。不论用什么样的定义，总会存在着含糊不清的地方，人们还是常常遵循着狭隘的定义。

12.11 配位化合物 Coordination Compounds

由一个中心金属原子与一定数量的离子、原子或中性分子

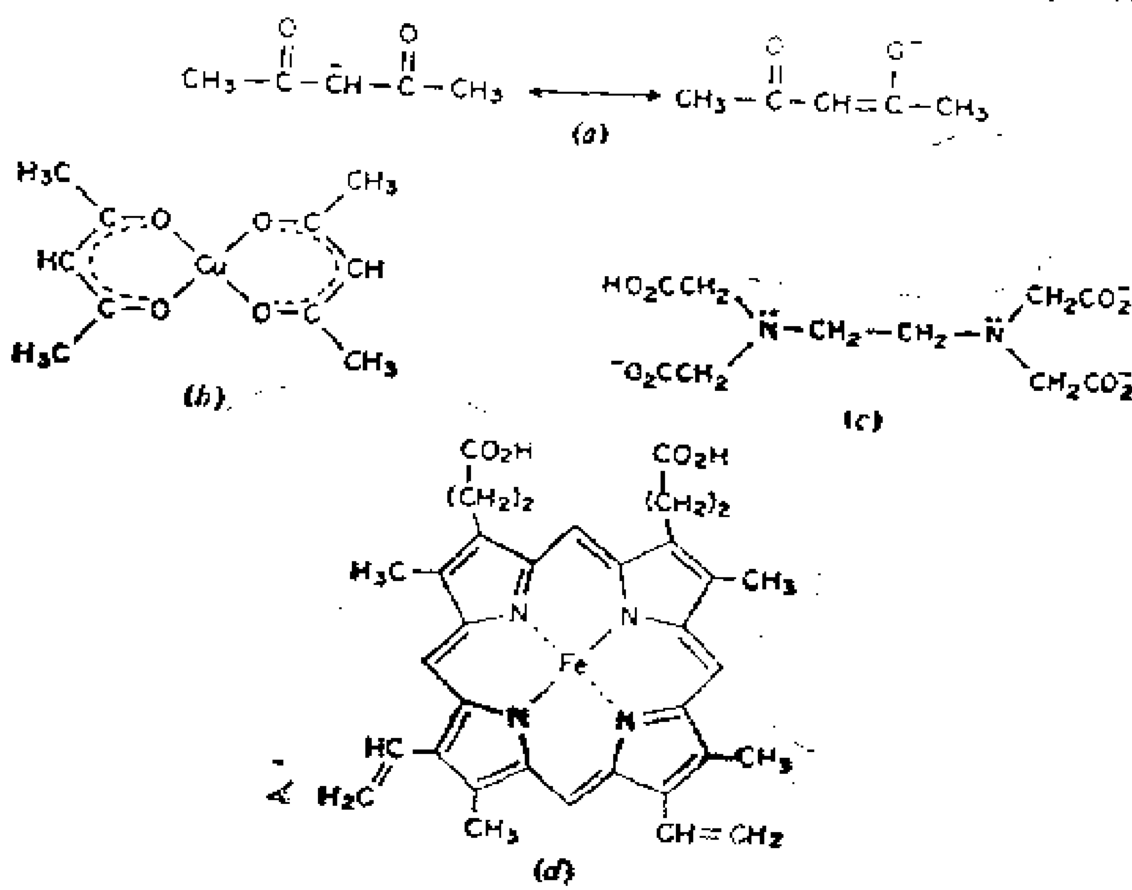
围绕并直接与中心金属原子键合的各种离子、原子或中性分子。

实例：在12.12所举出的例子中，配位体分别为一氧化碳、氰根负离子和水。

12.14 螯合配位体 Chelating Ligands

通过两个或更多个σ键与中心金属原子配位结合的配位体。两个原子与金属键合的配位体称作二配位体，三个原子与金属键合的为三配位体，四个原子与金属键合的就称为四配位体等等。

实例：2,4-戊二酮负离子具有二配位的配位体功能；乙二胺四乙酸（EDTA）具有六配位的配位体功能，但常常显示为五配位的配位体并带有一个游离的羧基。在重要的人体蛋白质（血红朊、肌红朊、细胞色素）中存在的一个平面十六元环——卟吩核，是由四个连接着的吡铬环组成，因此是四配位的配位体。一个取代的卟吩，即铁卟啉配合物离子叫做血红素。



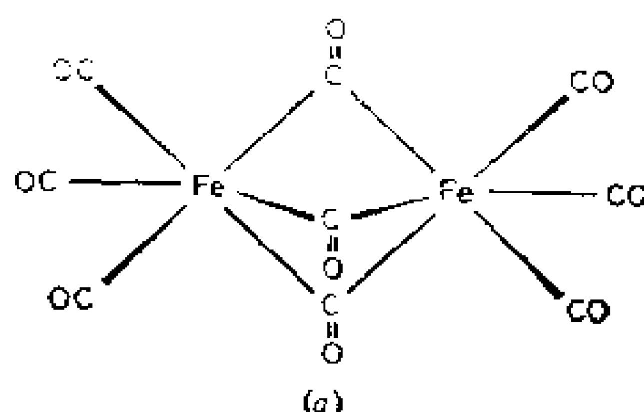
(*a*) 2,4-戊二酮 (*b*) 乙酰丙酮溶 (*c*) 乙二胺四乙酸 (EDTA) 三负离子，五配位的配位体 (*d*) 血红素

图12.14

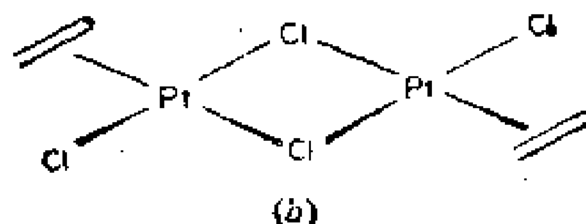
12.15 桥状配位体 Bridging Ligands

配位体中一个原子（或能独立存在的分子）同时与至少两个金属原子键合。

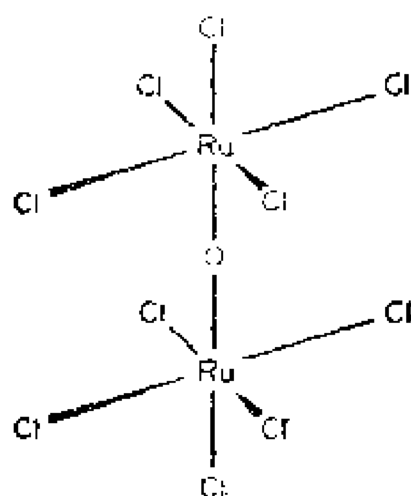
实例：$Fe_2(CO)_9$有三个桥状的羰基。此结构是由具有一个共同面的两个八面体组成，因为三个碳原子同时连接到两个金属原子上。此时，这个桥状基团配位体被称作共面配位体。蔡司（Zeise's）二聚体就有两个成桥氯原子，此结构是由两个具有公用边的正方平面组成，一般将两个这样的桥配位体叫做共边配位体。一个桥原子导致了一个公用角。分子氮可以是一个桥配位体（见12.32）。



(*a*)



(*b*)



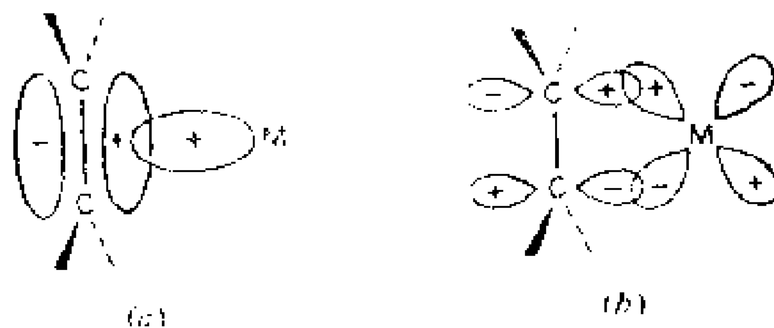
(*a*)$Fe_2(CO)_9$; (*b*)$[PtCl_2(C_2H_4)]_2$; (*c*)$[RuCl_5)_2O]^{4-}$

图12.15

12.16 有机金属π配合物 Organometal π Complexes

有机金属配合物中至少有一个有机配位体，其中所含π电子体系与中心金属原子轨道重叠（见12.17）。

实例：有机金属π配合物的范例是蔡司盐，$K[PtCl_3(C_2H_4)]$（W·C·Zeise 1789～1847），它是在1828年制出的第一个π配合物。假定此类配合物中的键合有两个组成部分：（1）烯烃中填满的π轨道与空的金属轨道重叠形成了σ键；（2）一个适当填充的金属的*d*轨道与配位体中反键轨道重叠形成的键。



(*a*) 在π配合物中的σ键　(*b*) 在π配合物中的反馈键

图12.16

12.17 金属对配位体的反馈键 Metal to Ligand Back-Bonding

在π配合物中，对整个键合的贡献是填充的金属轨道与配

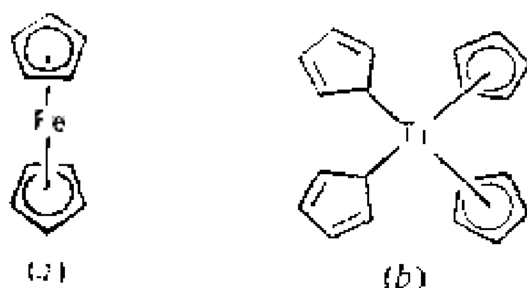
位体的空反键轨道的重叠，称为金属对配位体的反馈键。

实例：在蔡司盐中键合的第二个构成部分，见12.16（b）。

12.18 配位点 Hapto

Hapto为连接到配位体的π体系词首的俗称。它规定配位体的π体系中与中心金属原子键合的碳原子数。如果有两个原子键合（如：蔡司盐），词首就是dihapto；如果π键合的是烯丙基，则为trihapto等等。如果配位体有一个π体系，但它不在π键合内，就称为monohapto配位体。大多数作者使用希腊字母，η，作为hapto的缩写，即希腊字母大写H的小写形式。因此di和trihapto就可分别写成η^2和η^3。也有少数作者应用英文字母h为词首。

实例：二茂铁，二（pentahapto环戊二烯）铁（Ⅱ）；二（pentahapto环戊二烯）二（monohapto环戊二烯）钛（Ⅳ），$[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^1-C_5H_5)_2]$。



(a) 二茂铁　　(b) $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^1-C_5H_5)_2]$

图12.18

12.19 配位数，CN Coordination Number, CN

与配位化合物的中心金属原子键合的配位体原子（或分子）数目。如果存在π键合的配位体CN时，那么，可以把每一对电子计作为配位数1。

实例：铁在 $Fe(CO)_5$ 中的配位数是5；在$[Fe(CN)_6]^{4-}$中是6以及在二（2,4-戊二酮）铜中，见12.14图（b）。配位数为4。配合的乙烯赋予它所连接的金属上的配位数为1。

12.20 配位化合物中中心金属原子的氧化数或氧化态 Oxidation Number or Oxidation State of Central Metal Atom in Coordination Compounds

理论上当所有的配位体都带着完整的最外层电子构型除去后，中心金属原子所余下的电荷。

实例：在处理具有这样一些配位体的配合物时，这些配位体可呈中性分子孤立存在，或是有突出特征的阴离子。那么，确定中心金属的氧化数既不麻烦也不含糊。如在〔$Cr(\eta^6-C_6H_6)_2$〕中铬的氧化数是零。在 K〔$PtCl_3(C_2H_4)$〕中，如乙烯带着它的π电子、三个氯以负离子形式除去，此时配位离子〔$PtCl_3(C_2H_4)$〕带一个负电荷（因为相反离子为K^+），Pt的净氧化数就等于2^+。在Fe_4〔$Fe(CN)_6$〕$_3$中，有三个〔$Fe(CN)_6$〕$^{4-}$基团，在配合负离子中每个Fe的氧化数都是$+6+(-4)=+2$。在研究有机金属配合物（以σ键与金属相键合）中的有机配位体时，其有机部分，如R^-带着成键电子对离去。因此Pt在〔$Pt(CH_3)_4$〕中是4^+。按照这种论点，就把连接到金属上的氢离去时作为H^-，不论这种配合物是否有负离子的特征。这样，在〔$CoH(CO)_4$〕中，Co的氧化数为1^+。尽管这个化合物有氢化物的某些性质，在水溶液中，它却是一个强酸，解离出阴离子〔$Co(CO)_4$〕$^-$，其中Co是1^-。还有一种更武断的情况是像环戊二烯配合物中的那种，通过离域的π体系键合到金属上的有机配位体。其中完整外层构型包括了$6p\pi$电子，因此在〔$Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$〕中将Fe看成是2^+。

12.21 有效原子数，EAN Effective Atomic Number, EAN

在配位化合物中，围绕中心金属原子的电子数目。它等于金属原子的数目减去它的氧化数，再加上通过配位体给予金属原子的形式上的成键电子数。

实例：

配合物	金属原子数	金属氧化数	配位体给出的电子数	有效原子数
$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$	24	0	12	36
$[PtCl_3(C_2H_4)]^{1-}$	78	+2	8	84
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	26	+2	12	36
$[Co(H)(CO)_4]$	27	+1	10	36
$[Fe(\eta^5\text{-}(C_5H_5)_2]$	26	+2	12	36

12.22 "18" 规则 Rule of 18

具有EAN为36、54和86并与惰性气体Kr，Xe和Rn为等电子的过渡金属配合物，常常显示出异常的动力学和热力学稳定性。化学性质涉及到外层金属dsp轨道且其中存在着18个价电子（$d^{10}s^2p^6$）。一种过渡金属在配合物中，有获得这个电子数目的倾向叫做"18"规则。

12.23 d^n构型 d^n Configuration

在过渡金属配合物中，金属的价键轨道中的电子数目由它特定氧化数决定。在封闭壳层构型以外的所有电子都被设想是d电子。

实例：Pt (O)是d^{10}；在$[PtCl_3(C_2H_4)]^-$中，Pt是Pt(Ⅱ)，因此它有d^8构型。另外的例子如下：

号	配合物	金属氧化数	d^n	$(d^n)^a$	CN[b]
1	$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$	+1	d^8	(d^9)	4
2	$[C_0H_3(PPh_3)_3]$	+3	d^6	(d^9)	6
3	$[Ni(Co)_4]$	0	d^{10}	(d^{10})	4
4	$[CO(CN)_5]^{3-}$	+2	d^7	(d^9)	5

a 零价金属的构型。

b 配位数。

12.24 配位不饱和现象 Coordinative Unsaturation

在过渡金属配合物中，当中心金属原子的实际原子序数小于惰性气体结构时，被认为是配位不饱和现象。

实例：在12.23中列出的配合物1和4具有配位不饱和性。

一个简单的确定方法是将CN乘以2，乘积加上d^n构型中n的数目。如果得数比18少（"18"规则），那么这个金属就具有配位不饱和性。在12.23中的配合物2，由于（6×2）+6=18，因此是配位饱和的。而配合物4，则由于（5×2）+7=17，此配合物缺少一个电子，它能与许多底物以均裂方式反应产生游离基中间体就不足为奇了。配位不饱和性概念的价值在于予测配合物有无催化剂作用的可能性。催化活性（在溶液中）需要底物配位结合到金属上，而这点只在开始时就是，或在反应条件下变成配位不饱和时才有可能。

12.25 氧化加成 Oxidative Addition

伴随着反应物分子的裂解，它的一部分或两部分向配合物中心金属原子加成。在这个过程中，σ键是在金属与参加的配位体之间形成的，这就需要形式上由金属给出电子，导致金属的配位数及氧化数的增加。

实例：一个正方平面的配合物 Rh(I)d^8 可以通过与RX加成转变为正八面体d^6配合物：$[Rh^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2]+CH_3Br \rightarrow [Rh^{III}Cl(Br)(CH_3)(CO)(PPh_3)_2]$。一个$d^7$的五配位的配合物可以转变为八面体的$d^6$配合物：$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-}+H_2 \rightarrow 2[Co^{III}(CN)_5H]^{3-}$。

12.26 还原消除 Reductive Elimination

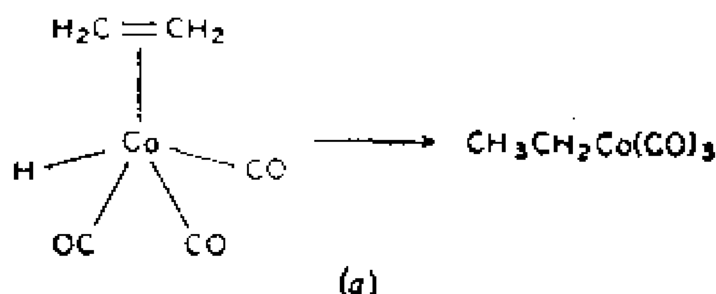
在一般情况下，两个σ键合的配位体A和B从配合物的中心金属原子上脱除，形成分子A—B的过程。因为在此过程中，断裂了两个σ键，却只形成了一个，因此这一反应构成了形式上的金属的两电子还原，同时降低了配位数目。还原消除是氧化加成的逆反应。

实例：$[Rh^{III}Cl(C_2H_5)(H)(PPh_3)_3] \rightarrow [Rh^{I}Cl(PPh_3)_3]+C_2H_6$

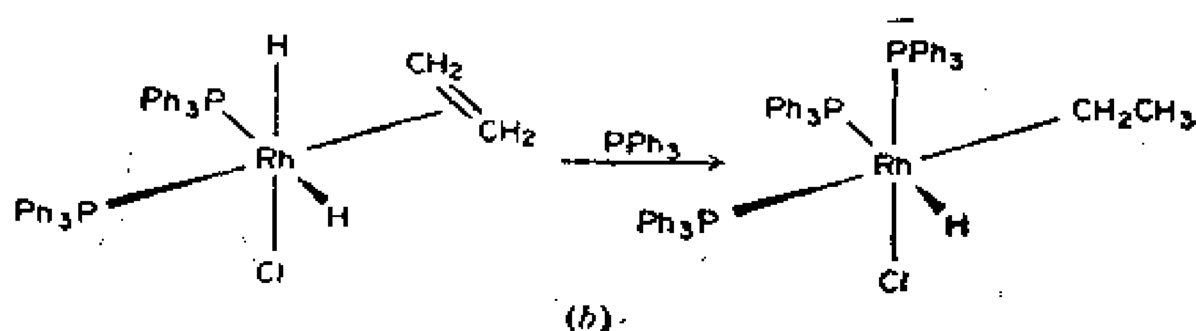
12.27 插入反应（迁移插入）Insertion Reaction (Migratory Insertion)

在配合物A—M—L中，金属一配位体的σ键M—L断裂，表观上是在M和L之间插入了一个配价配位体A，得到了M—A—L的反应。配位体A空出来的位置可能同时或在插入后不久被一个进入的配位体所填上。

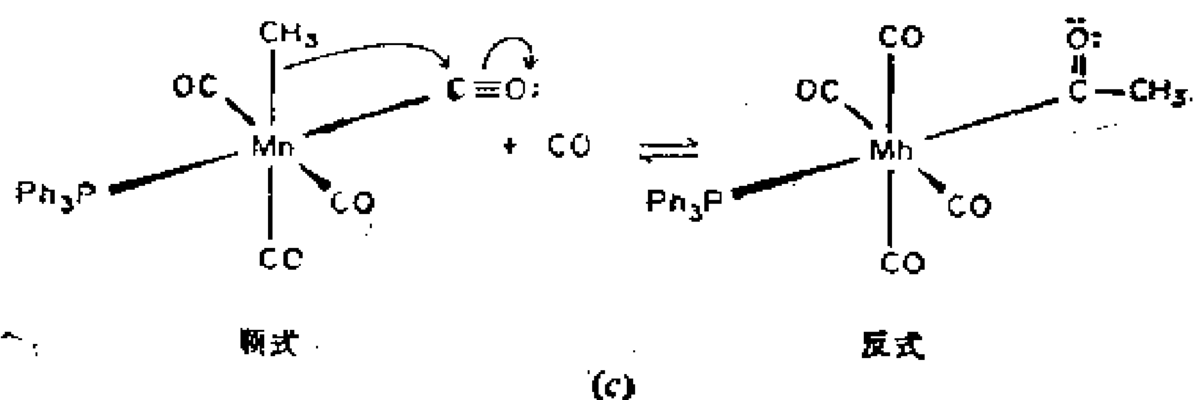
实例：烯插入到M—H键上，见下图a和b。一氧化碳的插入，见下图c，即$[Mn(CH_3)(CO)_4(PPh_3)]+CO \rightarrow [Mn(COCH_3)(CO)_4(PPh_3)]$，它肯定的表明了这个反应实际上是由$CH_3$迁移到配位的CO上组成的，CO在此过程中没有离开（如果迁移基团是手性的，保留了立体结构）。因此这个反应可以称为迁移插入，以强调表面上是CO插入到Mn和CH_3之间，实际上是CH_3的迁移。新的酰基与金属连接，其位置不同于原来甲基所占据的位置。



(a)



(b)



(c)

(a,b)烯的插入　　　　(c) 一氧化碳的插入

图12.27

12.28　催化活化　Catalytic Activation

松散的描绘一个化学物种由相对不活泼形式转变为较活泼形式的术语。通常是通过在金属表面上的吸附或金属的实际配位来实现的。

实例：

在可溶性过渡金属配合物所催化的氢化反应中，假定氢是通过它的σ键与金属的空轨道重叠而配位的。金属的d电子反馈（见12.17）进入到σ反键轨道，进一步削弱 H—H 键，并在氢化加成之前使氢活化以产生二氢中间物。当氢被异相催化剂活化时，也认为是发生类似的反应。

12.29　金属茂　Metallocenes

具有$[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$结构的一类有机金属化合物的非系统俗名。在二茂铁中，M＝Fe，它是这类化合物中第一个被发现的。所以给它起这个普通的名字是因为词尾 ene 强调了这个配合物的异常的稳定性或芳香特性。金属茂这个词已经被某些化学家扩展到包括过渡金属在其它芳香π电子体系之间"夹心的"配合物中。如双（环辛四烯）合铀，$[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$。

12.30　两可配位体　Ambident Ligands

具有两个或多个不同的给电子原子的配位体，每一个原子都有和金属配合的能力（见10.17）。

实例：

SCN^-配位体可以以M—SCN（硫氰基）形式或M—NCS（异硫氰基）形式键合；NO_2^-也可有两种配合形式：M—NO_2（硝基）或M—O—N＝O（亚硝酸基）。

12.31　二氧配合物　Dioxygen Complexes

分子氧作为捆扎基配位结合到金属上的配合物。在此配

合物中，保留了氧—氧键。

实例：大多数二氧配合物都是在一种三角形排列中，氧原子对称的与金属键合。

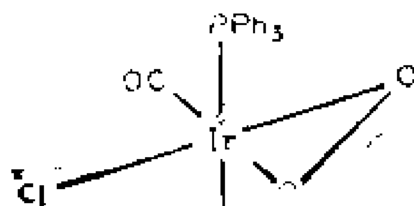


图12.31　二氧配合物

12.32　二氮配合物　Dinitrogen Complexes

分子氮作为捆扎基配位结合到金属上的配合物。在此配合物中，氮分子保留了氮—氮叁键的连接。

实例：与二氧配合物明显不同，二氮配合物包括仅仅和连接到金属原子上的一个氮原子端键合。在二氮配合物中，也已知有N_2作为桥连的配位体，如〔$Ru(NH_3)_5—N\equiv N—Ru(NH_3)_5$〕$^{4+}$（见下图）。由于CO和$N_2$是等电子的，因此后者应能作为配位体是予料之中的。但是，一般公认N_2与CO相比，既是不好的电子给予体也是不好的接受体。

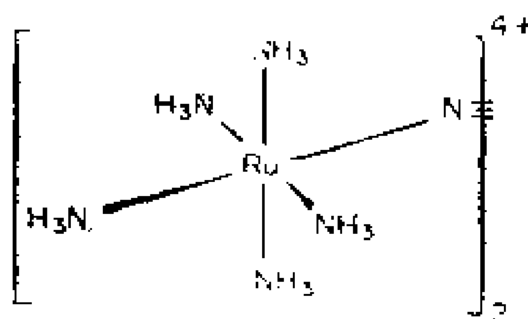


图12.32　二氮配合物

12.33　金属配合物的命名　Nomenclature of Metal Complexes

在公认的无机化学命名的IUPAC规则和对有机金属化学命名的IUPAC消息公报#31的试用原则中，把提出的系统命名法具体化了。这些原则涉及到配合物（不荷电或离子型的）和连

接的指定原子（假如不明显）；金属的氧化数；配合物荷电或不荷电的性质；以及有关的立体化学。

(a) 中心金属原子的名称放在最后，紧接着的括号中以罗马数字表示它的氧化数。

(b) 配位体。配位体的排列顺序是：阴离子、中性的及阳离子。在每一类中要求按字母顺序。所有阴离子配位体的字尾均为O。一般说来，所有的中性和阳离子配位体名称不变。除了配位结合的H_2O和NH_3分别叫做aquo和ammine，中性配位基NO和CO由于历史的原因也属于两个例外，它们分别叫做亚硝酰和羰基。以σ键与金属相连的烷基或芳基应用它们的传统根基官能名称，如甲基、烯丙基、苯基等。通常倍数的词首，di-，tri-，tetra-，penta-等用于简单的配合物，如氯（Chloro），而bis，tris-，tetrakis-，pentakis等用于复词配合物或已经含有倍数词首的配合物，如三苯基膦。

(c) 阴离子配合物离子是在金属原子的英文名（或缩写形式）上补充一个词尾ate。在少数情况下（如铁、铜、铅、银、金及锡）使用拉丁词干（ferrate，cuprate，plumbate，argentate，aurate，stannate）。

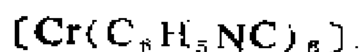
实例：尽管实际上有多种多样的情况，但写出一个线状分子式的系统程序都是：先写出中心原子的符号，然后是配合物的结构，遵照命名的同样顺序（阴离子的、中性的、阳离子的，每一类则按字母顺序）。整个配合物离子或分子的式子都放在方括号内。



六氰合铁(Ⅱ)酸钙



三氯（乙烯)合铂(Ⅱ)酸钾



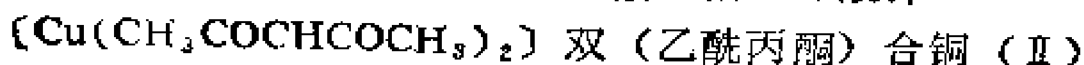
六（苯基异腈）合铬（O）



十羰合二锰(O)



五氰合钴(Ⅱ)酸钾



$[Fe(CO)_3(C_8H_8)]$	三羰基·(环辛四烯)合铁(O)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	三氯化六氨合钴（Ⅲ）
$[Mn(COCH_3)(CO)_5]$	五羰基（乙酰基）合锰（Ⅰ）
$[Re(C_5H_5)_2H]$	二（η^5-茂)一氢合铼（Ⅲ）

12.34 成桥基团的名称 Names of Bridging Groups

一个桥连基团是用希腊字母μ写在名称之前来表示，同类的多成桥基以常用的倍数来表示。

实例：$[Ru(NH_3)_5—N\equiv N—Ru(NH_3)_5]Cl_4$ 为四氯化-μ-二氮双〔五氨络钌（Ⅱ）〕；$Fe_2(CO)_9$ 为三μ-羰基双〔三羰络铁(O)〕，它的普通名称是九羰络二铁，（见11.15图a）；二μ-氯化-1,3-二氯-2,4-二(三苯基膦基)络二铂(Ⅱ)，见下图。

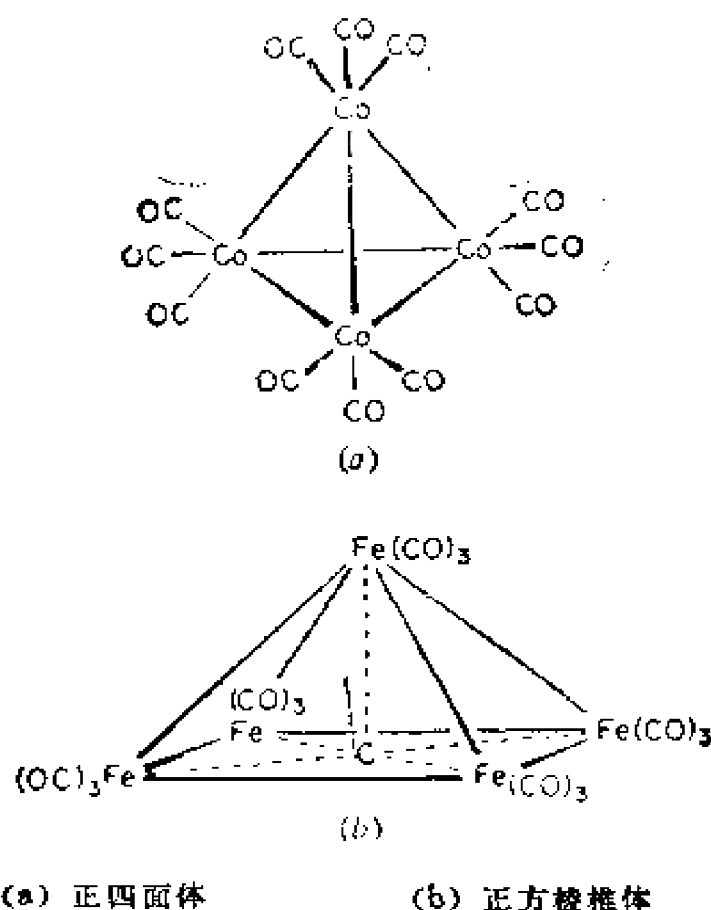


图12.34 二-μ-二氯配合物

12.35 金属簇化合物 Metal Cluster Compounds

一个限量的金属原子的基团（而不是无限的，像大块金属那样）通过直接的金属—金属结合在一起，每一个金属原子至少与两个其它金属原子相连接。这些金属原子常被限制在一个完全的或接近完全的三角形多面体中。某些非金属原子可以和金属簇连在一起。

实例：$[Co_4(CO)_{12}]$（四个金属原子在正四面体的四个顶点上）；$[Fe_5(CO)_{15}C]$（五个金属原子在正方棱椎体的五个顶点上），常是一种特殊的金属羰基簇，其中嵌进仅有的一个碳原子。



(a) 正四面体　　　　(b) 正方棱椎体

图12.35　金属簇化合物

12.36　棱桥连配位体　Edge-Bridging Ligands

以金属簇的多面体的一个棱边插入一个羰基的配位体。

实例：八面体金属簇，具有一个棱桥羰基。

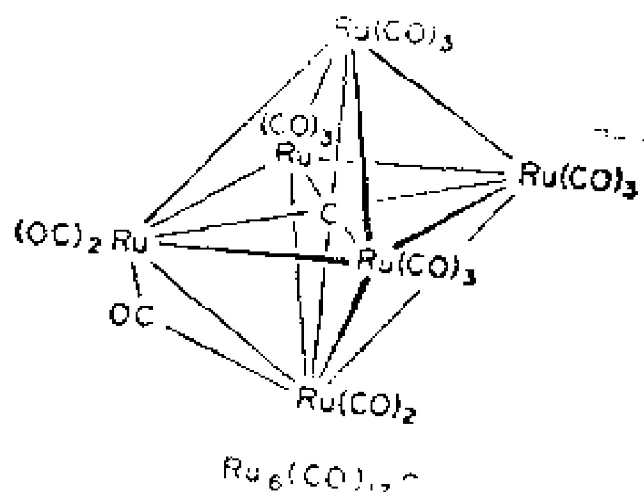


图12.36　具有一个棱桥羰基的金属簇

12.37　面桥连配位体　Face-Bridging Ligands

构成金属簇多面体一个三角面的配位体。

实例：金属簇〔$Rh_6(CO)_{16}$〕有四个面桥连羰基分布在八面体的八个面上（见图12．37）（顶面1，2，5和3，4，5；底面1，4，6和2，3，6）

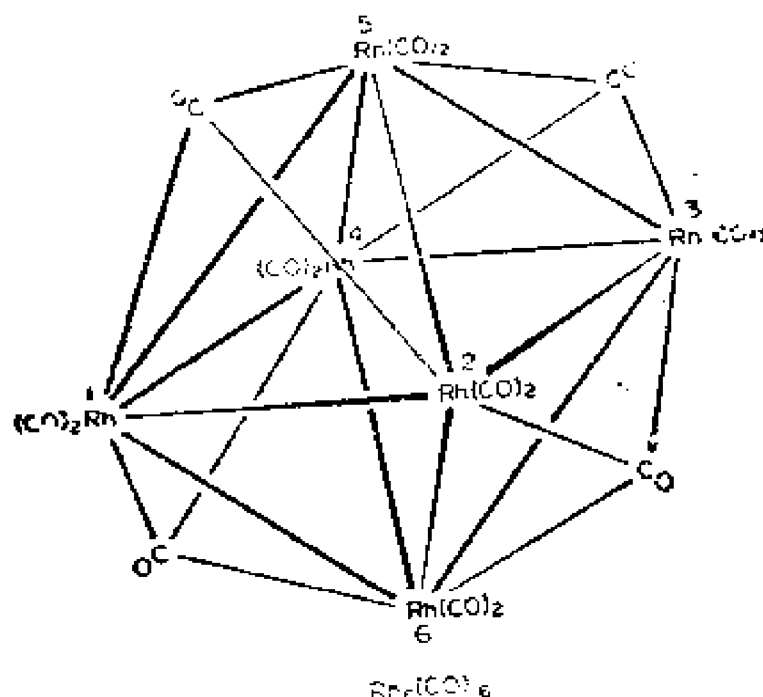


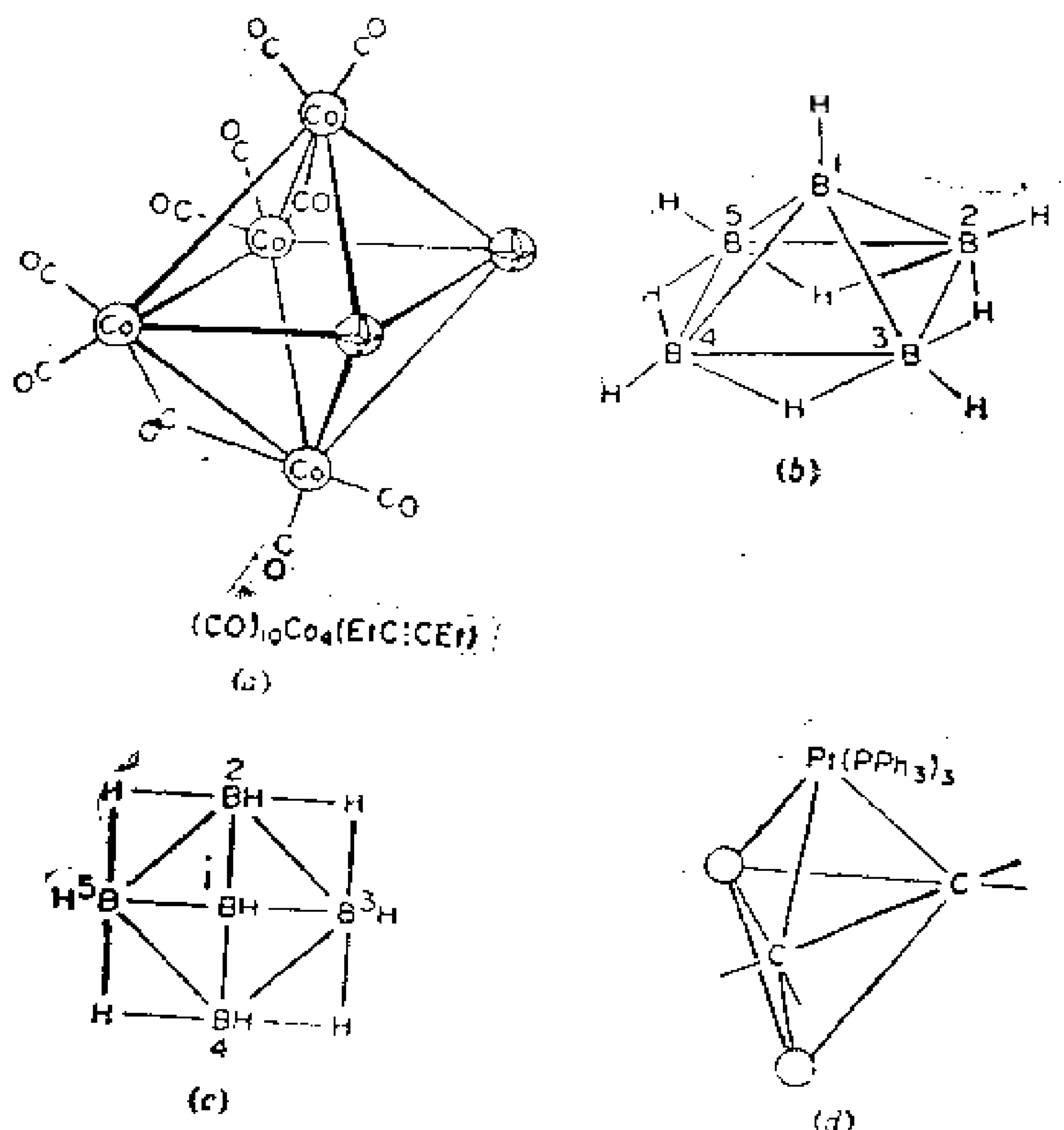
图12.37 四面桥连羰基的金属簇

12.38 封闭状，巢状和蛛网状簇 Closo-,Nido-,and Arachno-Clusters

包括硼氢化物和硼烷（见4.62节）的许多簇状化合物形成有完全的或接近完全的三角形面的多面体。这些簇能形成三种多面体的结构类型：封闭状、巢状和蛛网状结构。封闭状结构是在多面体的每一个顶点上有一个金属原子（或硼或碳）。巢状结构有不完全多面体结构；它们的多个顶点之一缺少骨架原子。蛛网状结构在相应多面体的两个顶点上缺少骨架原子。

实例：图12.37中的配合物〔$Rh_6(CO)_{16}$〕和下图a中的〔$Co_4(EtC{\equiv}CEt)(CO)_{10}$〕都是封闭状结构。后者的八面体骨架中的六个顶点被四个Co和两个C原子占据。12.35a中的金属羰基碳化物簇，〔$Fe(CO)_{15}C$〕是一个巢状结构。五个铁原子在一

个不完整的多面体的顶点。所以，在一个顶点上缺乏骨架原子，如下图b中的B_5H_9同样是一个巢状结构，以下图c描述它的平面式。为了符合目前分类方式的目的，铂的π配合物〔$Pt(C_2H_4)(PH_3)_3$〕甚至可以被看作为蛛网状结构，其中丢失的三角双锥体的两个顶点，以圆圈表示之，见下图d。



(*a*) 封闭状结构 (*b*) 巢状结构，戊硼烷（9）

(*c*) (*b*) 的平面投影式 (*d*) 蛛网状结构

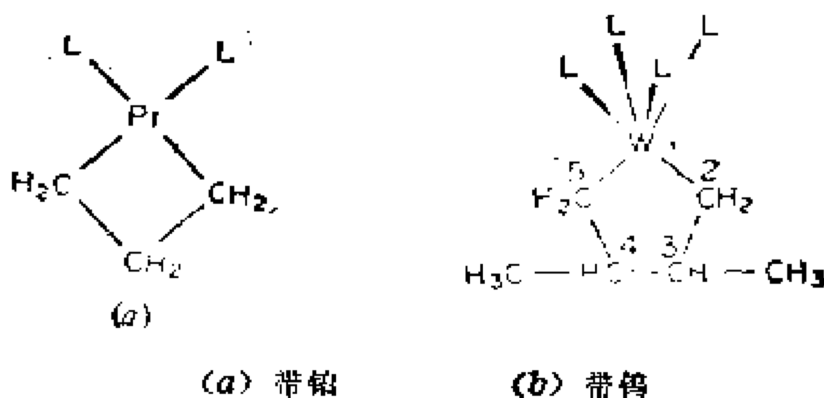
图12.38

12.39 金属环 Metallocycles

具有原子连接的环状结构，其中之一为金属原子的化合

物。常常遇到的金属环是由三个或四个碳原子和一个过渡金属作为环一部分组成的。

实例：铂环丁烷和3,4-二甲钨环戊烷（通常这个金属还连接其它配位体）。



（a）带铂　　（b）带钨

图12.39　金属环

12.40　晶体场理论，CFT　Crystal Field Theory, CFT

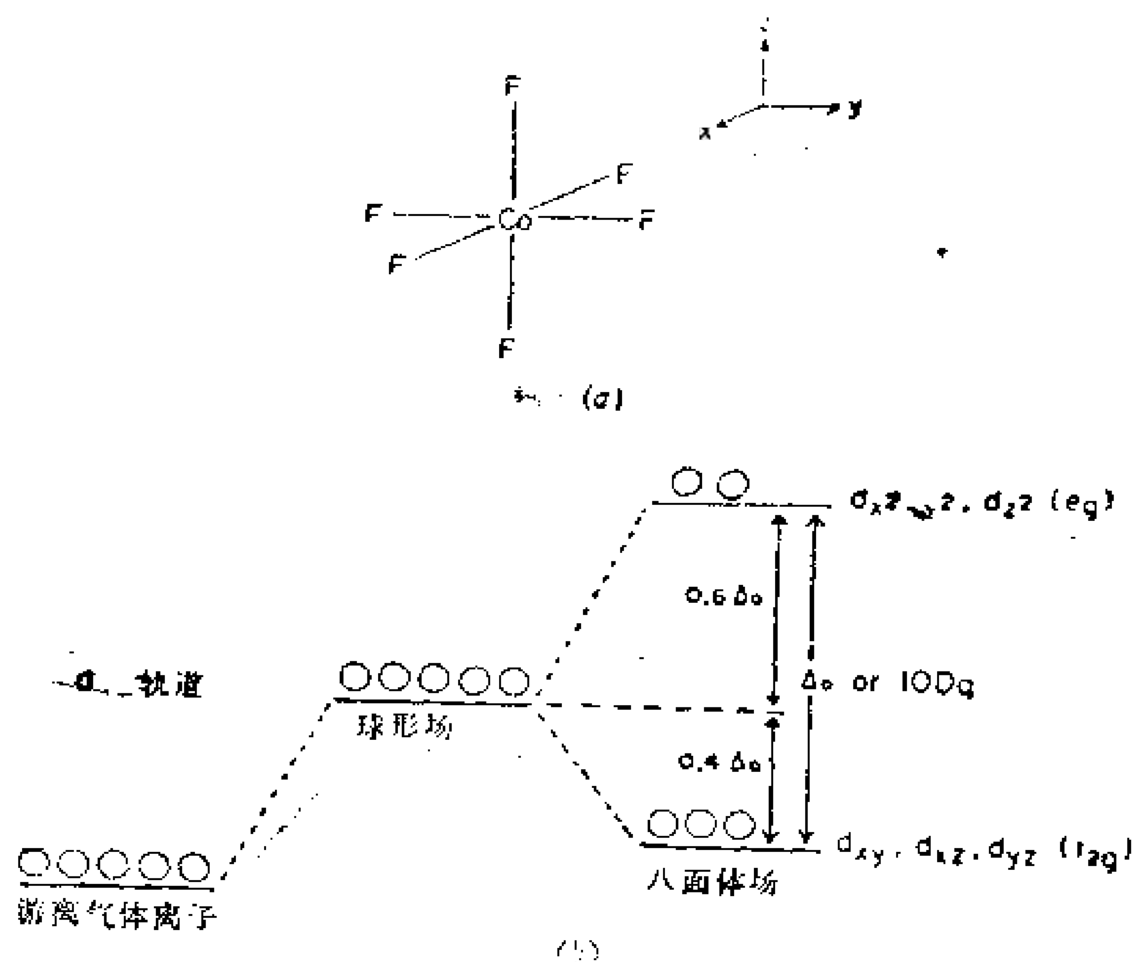
是金属配合物中的成键理论。按此理论将配位体和金属的相互作用看作为由中心金属和配位体之间静电吸引所产生严格的离子或离子偶极间的相互作用。这些配位体被简单的看作是点状负电荷（或部分负电荷）围绕一个中心金属原子；共价键合则完全被忽略了。

12.41　*d*轨道的晶体场裂分　Crystal Field Splitting of *d* Orbitals

当一个过渡金属作为一个中心原子被配位基以特殊几何形状包围时，在这个金属原子中，五个简并的 *d* 轨道能级的分离或裂分。假如配位体（或它们所代表的电荷）呈球形包围金属时，所有的*d*轨道的能量比它们在孤立的气体金属中离子时为高。但它们全将保留简并状态。然而，假定这些配位基有特殊几何形状时，如正方平面、四面体、八面体，*d* 轨道能量就受到不同的影响，产生*d*轨道的裂分。

实例：在下图a中表明八面体配合物$[CoF_6]^{3-}$，在下图b

中表明 d 轨道在八面体场中是如何裂分成两个系列轨道：一个较低能量，有三重简并的能级，用 t_{2g}'表示，另一个是较高能量，两重简并的能级，用e_g表示（八面体的特征O_h点群的对称品种）。能量的差别Δ_0（0代表八面体）是晶体场的裂分能。



(a) 八面体配合物$(CoF_6)^{3-}$
(b) 在球形场和八面体场中气体离子d的轨道相对能量

图12.41

它可用 $10Dq$ 代表，（10 是方便的倍数）。这种能量的差别可用实验方法测定（通常用光谱法），它的数量大小取决于金属D的极化性（与金属离子的电荷和体积有关），尤其取决于配位体q的电子性质和立体性质的大小。配位体常以q值分类，通称配位体的配位场裂分强度。一些常用配位体的配位场强度递减顺序为：$CN^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- >$

i⁻。例如，在一个八面体场中，$d_{x^2-y^2}$和d_{z^2}（e_g）系轨道是被排斥最严重的，主要是由于他们直接指向配位体。轨道中d_{xz}，d_{yz}、d_{xy}，这一系列d轨道则被排斥最小，由于它们指向了配位体所处的轴之间。

在其他的几何体中，d轨道的裂分是不同的。在四面体场中，d轨道的裂分与具有d_{xz}、d_{yz}、d_{xy}的八面体场中相反，后者的互相排斥大于$d_{x^2-y^2}$，d_{z^2}。

14.42 晶体场稳定化能量，CFSE Crystal Field Stabilization Energy, CFSE

配合物的稳定化是由于电子占据了被晶体场裂分的d轨道。

实例：由于从八面体周围形成的晶体场裂分已在图12.41（b）中表示出来，如果金属离子是Co^{3+}，电子构型就是d^6。进入到一个t_{2g}轨道的每个电子都被指定一个数值$0.4\Delta_0$，而进入到一个e_g轨道的每个电子都被指定一个数值$-0.6\Delta_0$。六个电子进入较低能量的t_{2g}系列。因此，对于t_{2g}^6晶体场稳定化能量为：

$$6(0.4\Delta_0)+0(-0.6\Delta_0)=2.4\Delta_0$$

如果5个d轨道保持简并状态，将不具有CFSE。并且，如果金属是d^{10}构型，则CFSE将等于0：

$$6(0.4\Delta_0)+4(-0.6\Delta_0)=0\Delta_0$$

12.43 配对能 Pairing Energy

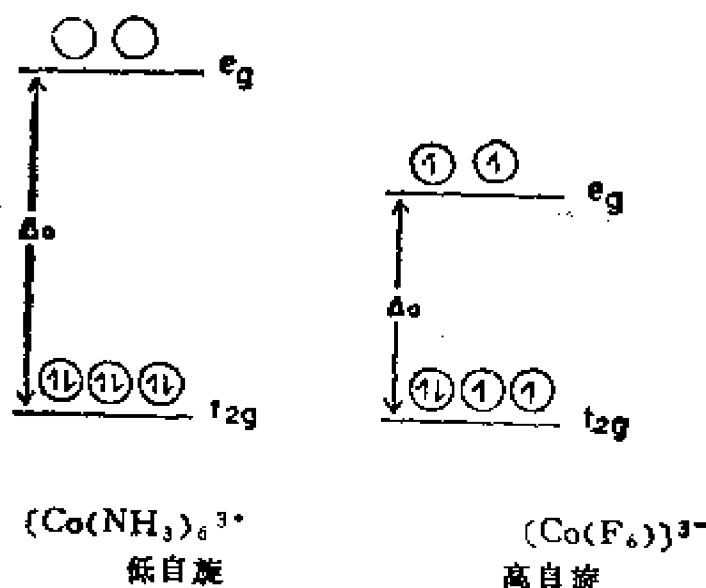
必须克服的电子—电子间的排斥能，以便两个相反自旋的电子能占据同一轨道。

实例：$Co(NH_3)_6]^{3+}$的d电子构型是t_{2g}^6，而不是占据e_g轨道的构型，如：$t_{2g}^4\ e_g^2$。产生这点是由于此时Δ_0大于配对能。粗略地估计Δ_0大约为66千卡/摩（276千焦/摩），而这时配对能大约为37千卡/摩（155千焦/摩）。

12.44 低自旋和高自旋配合物 Low Spin and High Spin Complexes

在具有特定D^n构型和特定几何形状的任何配合物中，如果n电子的分配，使它们占据了最低可能的能级，这个配合物就是低自旋配合物。假如在所有较低能量轨道完全填满之前一些较高能量的d轨道被占据，那么此配合物就是高自旋配合物。

实例：在$[Co(NH_3)_6]^{3+}$中，电子构型是t_{2g}^6，像在12.43节中解释的那样，因此这就是一个低自旋配合物。在配合物$[CoF_6]^{3-}$中，Co又是3^+并具有d^6构型。然而，小的球形F^-配位体的晶体场裂分远不及NH_3配位体裂分那么大；事实上，这个裂分（Δ_0）比配对能略少。因此，在此配合物中建立Co^{3+}的电子构型时，一个电子是放在三个简并的t_{2g}轨道的每一个中，然后一个电子是放在两个简并的e_g轨道的每一个中，这是因为放两个电子在一个t_{2g}轨道中所需的配对能比Δ_0大。第六个电子必然进入一个t_{2g}轨道，得到带有一个$t_{2g}^4e_g^2$电子构型的高自旋配合物。如此的构型包括四个未配对的电子，也的确$[CoF_6]^{3-}$显示出一种相应于这种构型的顺磁性，下图总结了这个结论。



$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 低自旋　　　$[Co(F_6)]^{3-}$ 高自旋

图12.44　八面体低自旋和高自旋配合物

12.45　配位场理论，LFT　Ligand Field Theory, LFT

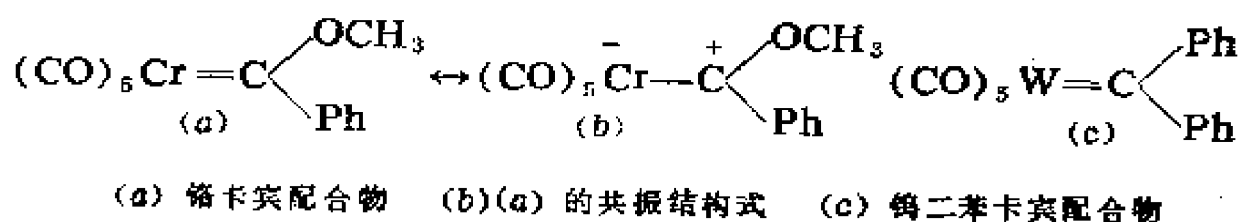
一个略作改进的晶体场理论。它的考虑是把一定的参数看

成是变数，而不把它们当成等于自由离子的数值。最重要的参数之一是自旋轨道偶合（见2.26）常数，它影响到许多离子在它们的络合物中的磁性。由于上述理由，LFT也叫做“调整的晶体场理论”。

12.46 有机金属卡宾 Organometal Carbene

与一个金属原子键合的二价碳化合物（见8.14节，卡宾）。

实例：下图 a 是一个铬卡宾配合物。这样一个卡宾化合物同样称作金属稳定化的碳烯正离子，像下图 b 共振结构式中包含的。卡宾可以看成是类似 CO 那样的两电子给予体，因此下图a中的Cr具有效电子数36，与 $[Cr(CO)_6]$ 为等电子的。在有机金属卡宾中，如杂原子不键合到一个卡宾碳原子上，如二苯卡宾配合物（见下图c），所具性质指出，卡宾碳原子比其相对的杂原子亲电性要高。

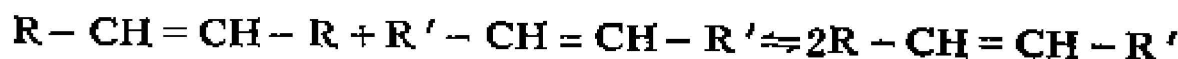


(a) 铬卡宾配合物　(b)(a) 的共振结构式　(c) 钨二苯卡宾配合物

图12.46

12.47 烯烃的复分解 Olefin Metathesis

在两个烯烃之间发生交换亚烷基的反应。又称转亚烷基化或歧化反应(trans Alkylidenation or Dismutation Reaction)。



〔R和（或）R′同样可为H〕

此反应可被过渡金属配合物催化，并假定它牵涉到金属卡宾中间体。

实例：据报导，下列复分解反应已应用于工业。



以稳定卡宾进行反应，建议有金属环中间体的形成（见

12.39）；下图所表示的中间体对反应所得主要和次要产品都可做出合理的解释。

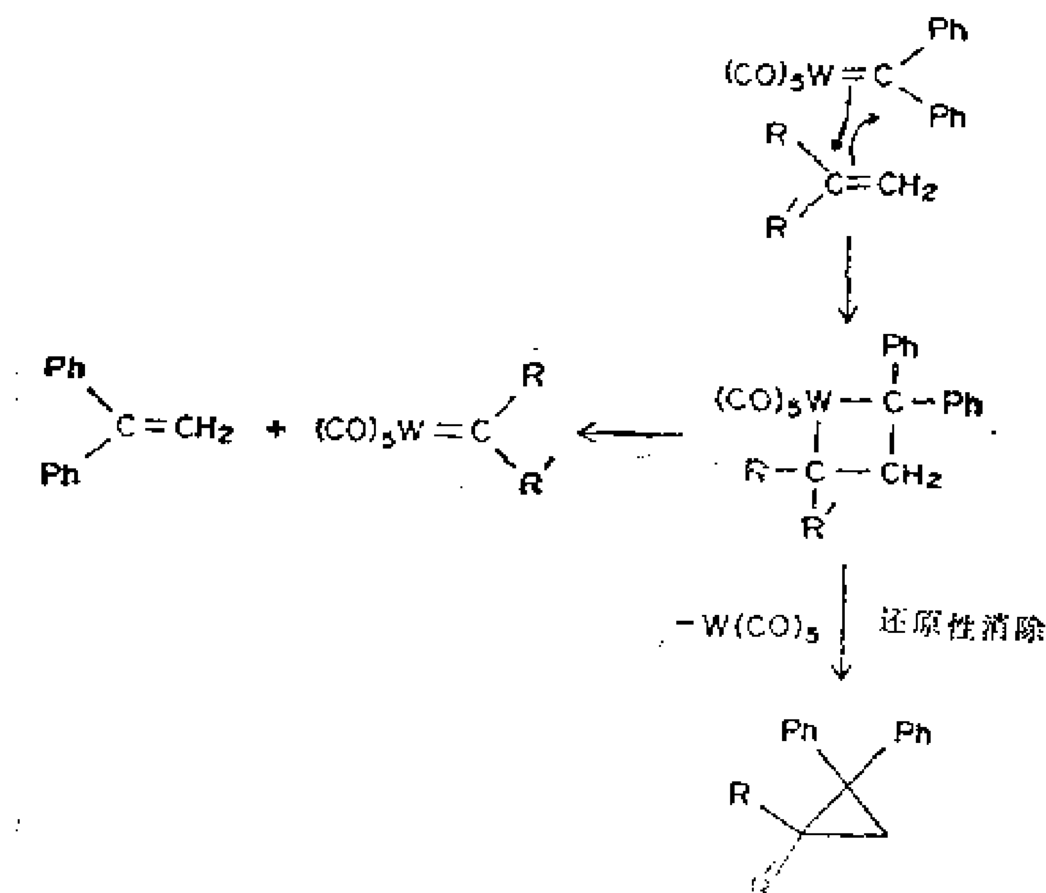


图12.47 烯烃的复分解（或转亚烷基化或歧化）反应机理

12.48 有机金属碳炔，M≡C—R Organometal Carbyne，M≡C—R

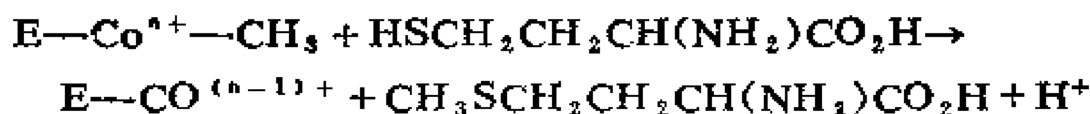
一个共价碳化合物与金属原子结合的产物。

实例：Br $(CO)_4W\equiv C—Ph$。在它的一个典型制备中，前体卡宾$(CO)_5W=C(OC_2H_5)Ph$在戊烷中，228K时以BBr_3处理、消除CO和Br_2BOEt。还有另外一些方法，但是前体卡宾往往是原料。

12.49 甲基的转移 Methyl Group Transfer

连接过渡金属的甲基转移到另一个受体分子中的反应，又称转甲基化（trans Methylation）此反应在VB_{12}化学中特别有用，通过还原性消除反应（见13.11）与钴相结合的甲基发生酶催化转移。

实例：发现蛋氨酸的形成是从一个酶结合的 B_{12}-CH_3（E－CO－CH_3）和巯基丁氨酸（高半胱氨酸）的甲基转移反应：



$$E—Co^{n+}—CH_3 + HSCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H \rightarrow$$
$$E—CO^{(n-1)+} + CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H + H^+$$

12.50 立体化学的非刚性分子 Stereochemical Nonrigid Molecules

广义的说，进行快速分子内重排的分子。在过渡金属配合物化学中，这样的重排包括了基态和过渡态（或中间体）当成理想的多边形和多面体来观察。

实例：就 $(CH_3)_2NPF_4$的性质而言，虽然不是过渡金属配合物，在下图表明了这个概念。在重排中，原来的三角双椎体分子通过了四方、棱椎中间体。这种过渡形式可通过 ^{19}F 核磁共振谱来阐明。在25℃时，^{19}F 谱由于 P-F 自旋一自旋偶合，表现出一个双线态，且所有的氟原子都是等价的。然而，在低温时，^{19}F 谱显示出两个信号，每一个都是三线态中的双线态（两套非等价的 F，一套是顶上的，一套是平伏的，每一套都被P原子所裂分，并且又都被另一套的两个F所裂分）。

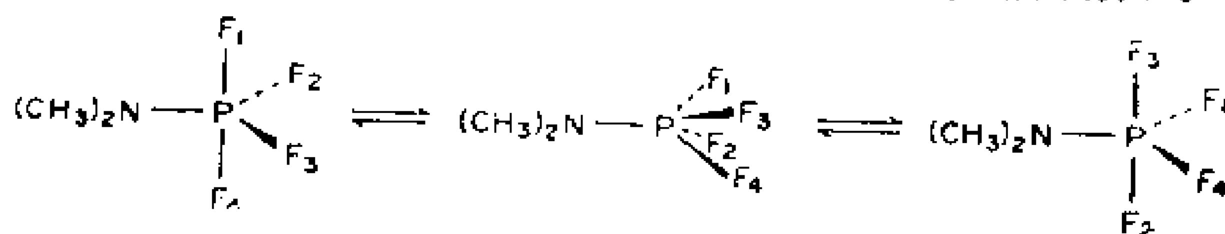


图12.50 在三角双椎体配合物中的假旋转

12.51 假旋转 Pseudorotation

正像在三角形双角椎配合物中（即在 12.50所示），核位置的交换。这个过程也通称为重排的Berry历程（R.S.Berry）。

12.52 反式效应 trans Effect

在正方平面的配合物中，一种配位体在取代反应中活化与其为反式的基团胜于与之为顺式的基团相对程度的效应。

实例：在顺-和反-$[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$的合成中，NO_2^-的反式定向能力比Cl^-的大，Cl^-又比NH_3大。一些常见配位体的反式效应的强弱顺序为：$CN^- \simeq C_2H_4 \simeq CO > PR_3 > NO_2^- > I^-$ $Br^- > Cl^- > C_5H_5^- > RNH_2 > NH_3 > HO^- > H_2O$。活化效应不一定必须关系到与反式定向配位体相反的金属—配位体键的削弱，它是热力学效应，而更像置换反应历程的结果。因此活化作用应更准确些，叫做动力学反式效应，其确切本质现还在争论中。

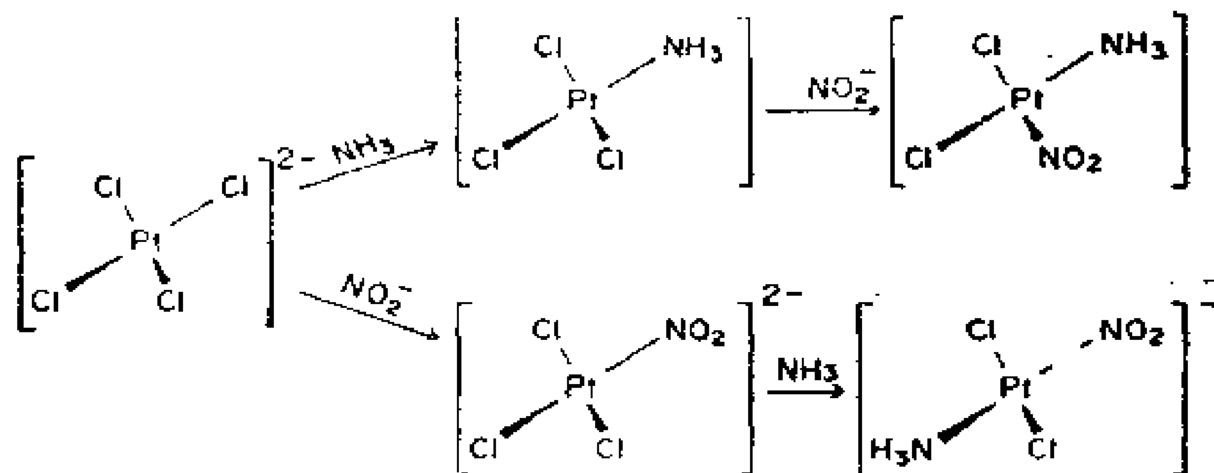


图12.52 应用反式效应原理的顺式和反式异构体的制备

中外人名对照表

Berry.R.S　　拜瑞

Zeise.W.C　　蔡司

第十三章 天然产物和生物合成

Natural Products and Biosynthesis

本章目录

13.42 甲羟戊酸，MVA
13.43 甲羟戊酸的生物合成
13.44 牻牛儿醇
13.45 精油
13.46 单萜
13.47 单萜的生物合成
13.48 倍半萜烯
13.49 信息素
13.50 昆虫保幼激素，JH
13.51 节肢动物的防御物质
13.52 二萜
13.53 二倍半萜
13.54 三萜
13.55 角鲨烯
13.56 角鲨烯的生物合成
13.57 类胡萝卜素
13.58 维生素A_1
13.59 甾族化合物
13.60 甾族化合物的生物合成
13.61 激素
13.62 甾类激素
13.63 Homo-
13.64 Nor-
13.65 Seco-
13.66 维生素D_2
13.67 维生素E
13.68 质体醌，PQ-n
13.69 泛醌
13.70 甲基萘醌类，MK-n
13.71 生物碱
13.72 儿茶酚胺类
13.73 吡啶生物碱
13.74 哌啶生物碱
13.75 托烷生物碱
13.76 石蒜生物碱
13.77 异喹啉生物碱
13.78 麦角生物碱
13.79 单萜吲哚生物碱
13.80 二聚单萜吲哚生物碱
13.81 吲哚碱源喹啉生物碱
13.82 萜生物碱
13.83 甾族生物碱
13.84 青霉素类
13.85 头孢菌素C
13.86 卟啉类化合物
13.87 卟啉的生物合成
13.88 血红素
13.89 氧代卟啉
13.90 二氢卟吩
13.91 叶绿素
13.92 光合作用
13.93 可咯
13.94 可啉
13.95 维生素B_{12}
13.96 胆色素
13.97 植物色素

13.01 天然产物 Natural Products

广义地讲，源于生物的任何物质。可是，有机化学家一

般不把在自然界分布广泛的生物物质、经可逆缩合反应成为大分子结构单元的物质以及由这种缩合反应生成的大分子当作天然产物。即不将初生物质，只将次生物质当作天然产物。

实例：脂肪几乎存在于一切生物体，通常不当作天然产物，而其组分脂肪酸却属于天然产物化学的研究对象。氨基酸、蛋白质、核苷酸也不算是天然产物。糖、淀粉在某种程度上也是如此。但是应该指出，初生物质和次生物质的界限并不是十分严格的。

13.02 生物合成 Biosynthesis

也称生物发生 (Biogenesis) 或生源合成。指生物体合成天然物质的化学途径。

13.03 仿生合成 Biomimetic Synthesis

模拟生物合成路线，在无酶条件下，采用普通有机化学试剂进行实验室合成天然物质。

13.04 生物前化学 Prebiotic Chemistry

在生物进化前存在的条件下，导致生命分子结构单元形成的化学。

13.05 辅酶 Coenzyme

也称辅基、辅助因子。和酶一起共同影响某些生物化学转换（氧化、还原或脱羧等）的较简单物质。

实例：乳酸转变成丙酮酸（下图）。乳酸脱氢酶借助于辅酶NAD能催化这一转换。许多生物氧化都涉及 NAD，然而其中每种转变却需要不同的酶。

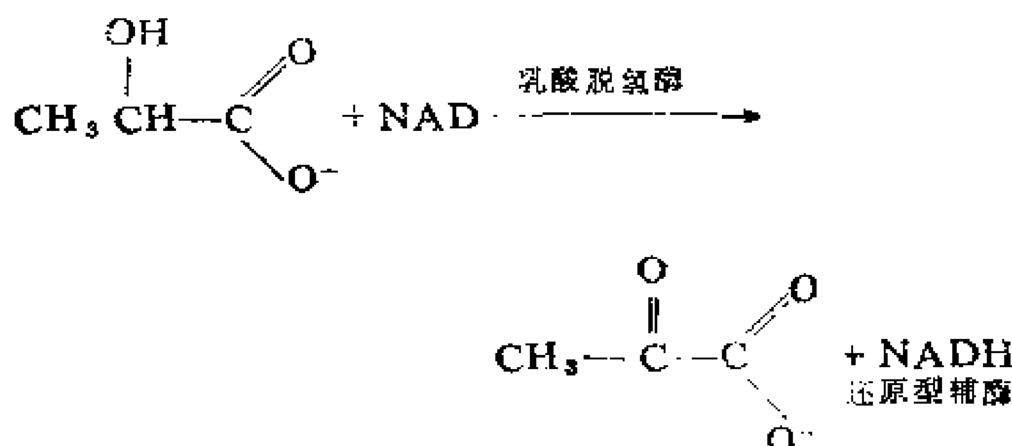


图13.05 酶和辅酶的关系

13.06 维生素 Vitamin

某生物体不能自己合成时，必须添加到食物中以满足机体生长和代谢必需的有机化合物。

实例，人不能合成维生素 C，必须靠吃含有维生素C 的食物摄取，例如蔬菜等。另一方面，食肉动物（猫科等）能够合成维生素 C，食用含维生素C 少的蔬菜也能活下去。某机体含有的维生素另一机体未必含有。

13.07 辅酶Ⅰ，NAD Nicotinamide Adenine Dinucleotide

又称烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。属于烟酰胺族氢负离子转移辅酶的母体化合物（下图）。

实例：还原型辅酶 NADH 和 NADPH 为生物还原中氢负离子供体。氧化型辅酶NAD和 NADP 为生物氧化中氢负离子受体。究竟用 NAD 还是 NADP 取决于特定酶的需求（见13.09）。

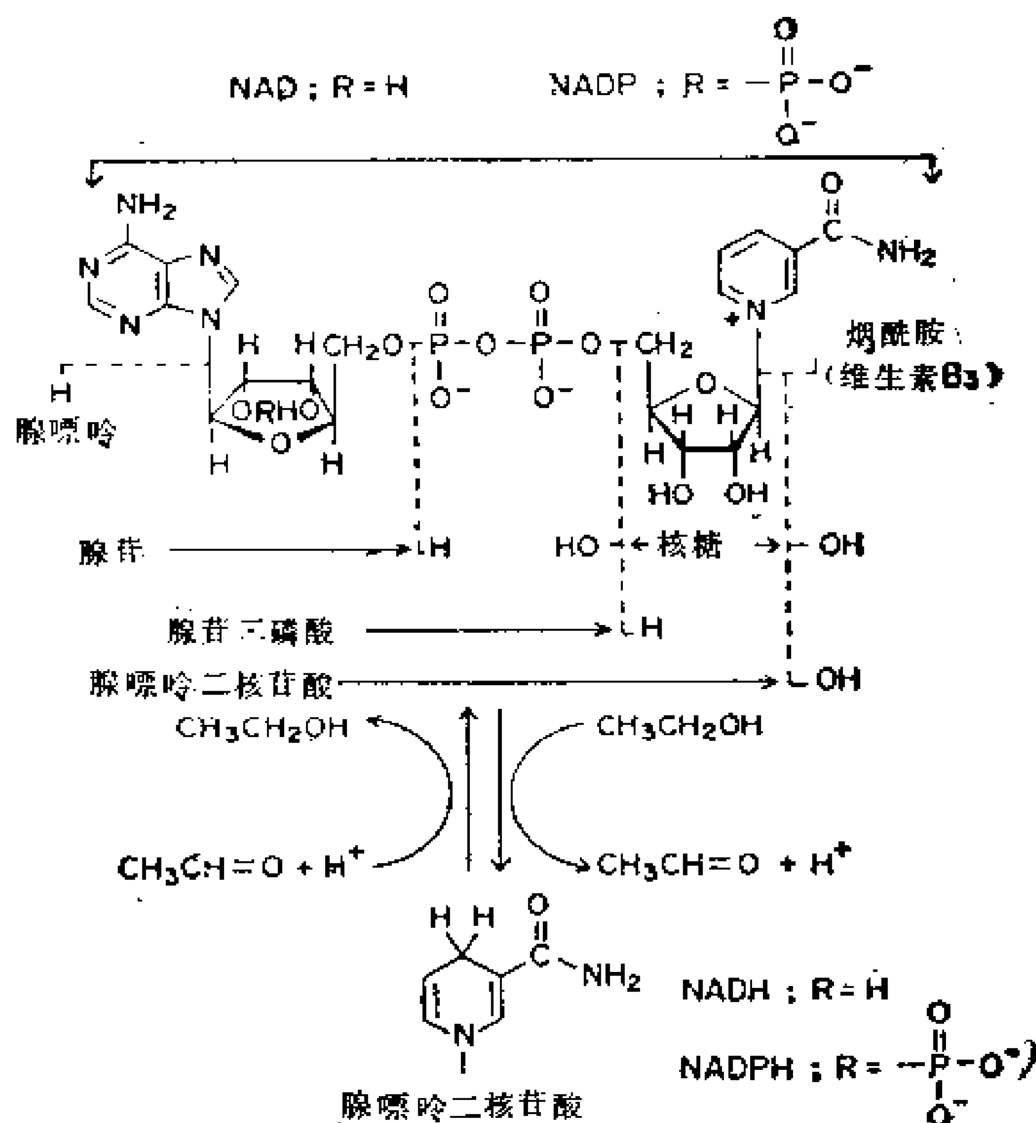


图13.07 NAD 族的组成及其在生物氧化还原中的作用

13.08 黄素腺嘌呤二核苷酸，FAD Riboflavin Adenosine Diphosphate

黄素族氢负离子和电子转移辅酶的基本成员（下图）。

实例：FAD及其还原型 $FADH_2$ 之间的相互转换常常和硫醇氧化以及二硫化物还原偶联（见§13.09）。

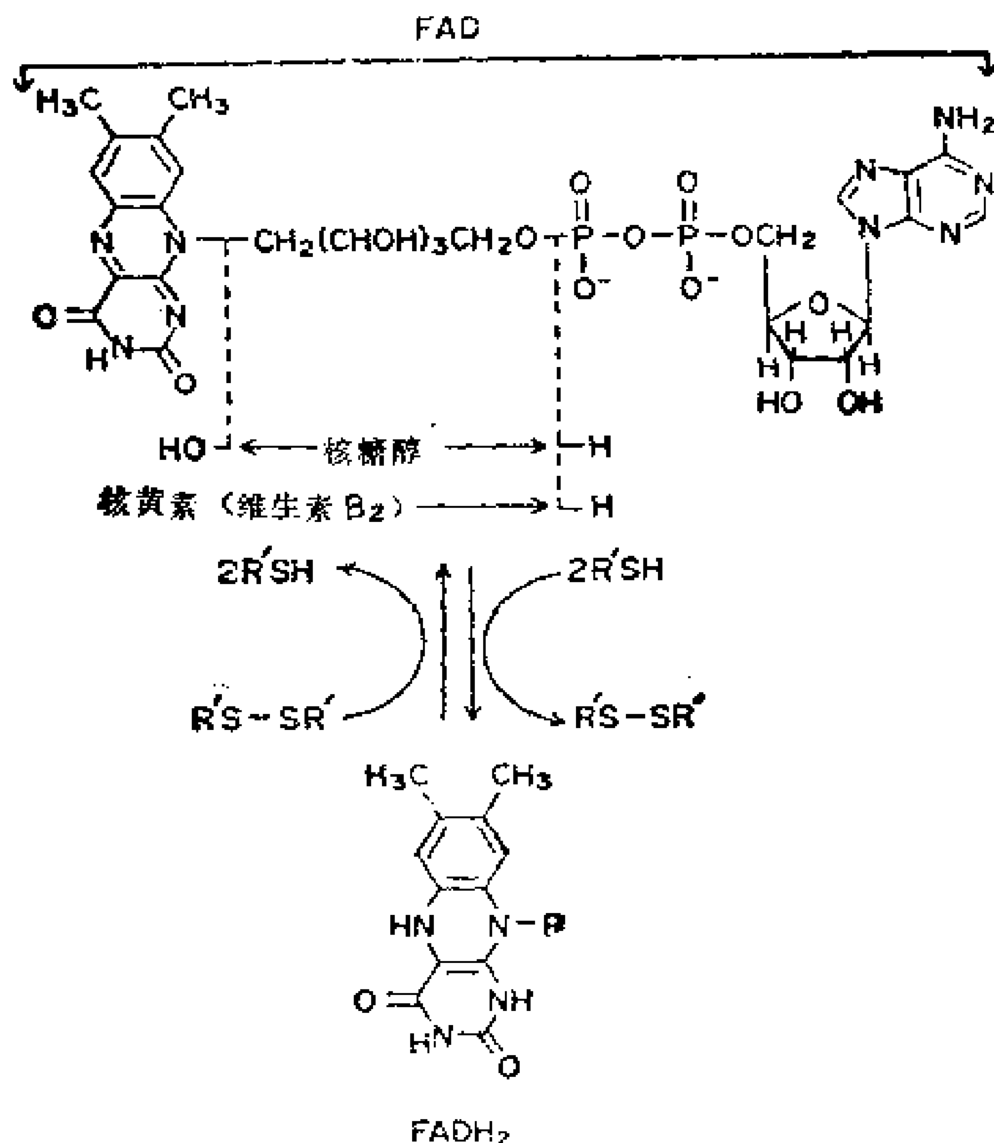


图13.08 FAD 和 $FADH_2$ 的组成及其在生物氧化还原中的作用

13.09 腺苷三磷酸，ATP Adenosine Triphosphate

生物体系全适磷酸化辅酶。

实例：一切生物体系都是从光合作用（植物）或氧化代谢（植物和动物）获得能量。此能量以下列两种形式之一贮存起来：（1）形成NADH或 $FADH_2$ 的化学还原势能；（2）形成ATP的化学磷酸化势能。这种磷酸化的主要功能之一是提供磷酸酯形式的活性离去基团。所以，羟基的磷酸化作用提供了

适于还原反应中被氢负离子取代，或者在形成碳-碳键过程中被其它亲核试剂取代的离去基团（见图13.44）。

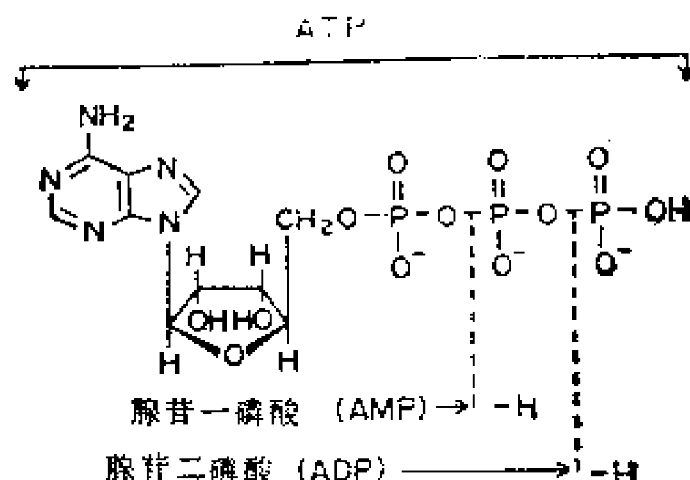


图13.09 ATP、ADP和AMP的组成

13.10 S-腺苷甲硫氨酸 S-Adenosylmethionine

这是一种锍盐（下图），三种重要的甲基转移辅酶之一，起甲基转移作用（见§13.11）。

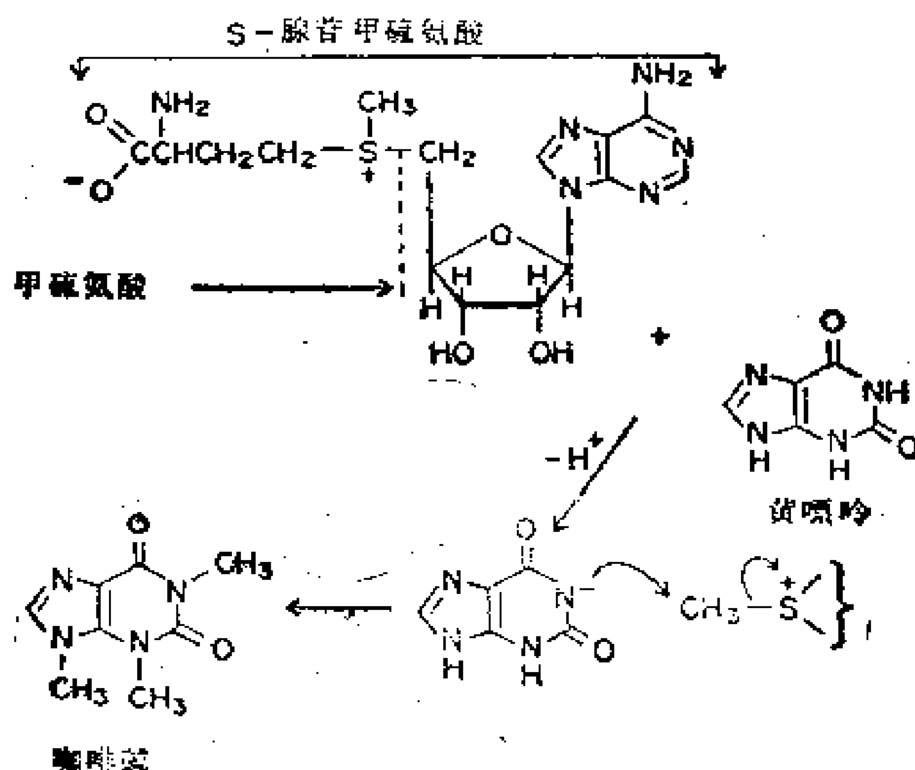


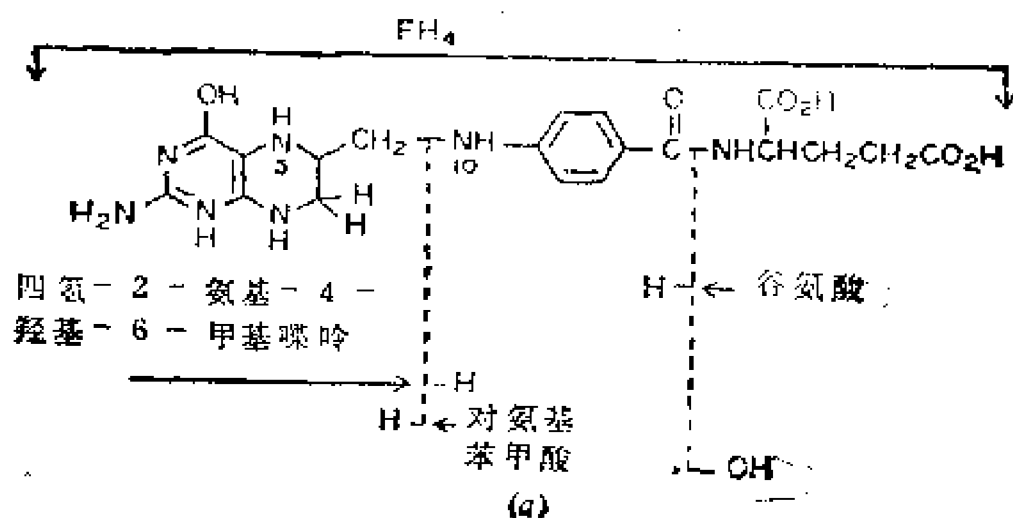
图13.10 S-腺苷甲硫氨酸及其起甲基转移辅酶的作用

实例：各种含氧、氮和碳的亲核试剂可被S-腺苷甲硫氨酸甲基化。很明显，这是S_N2反应。上图表明，甲基转移至黄嘌呤。

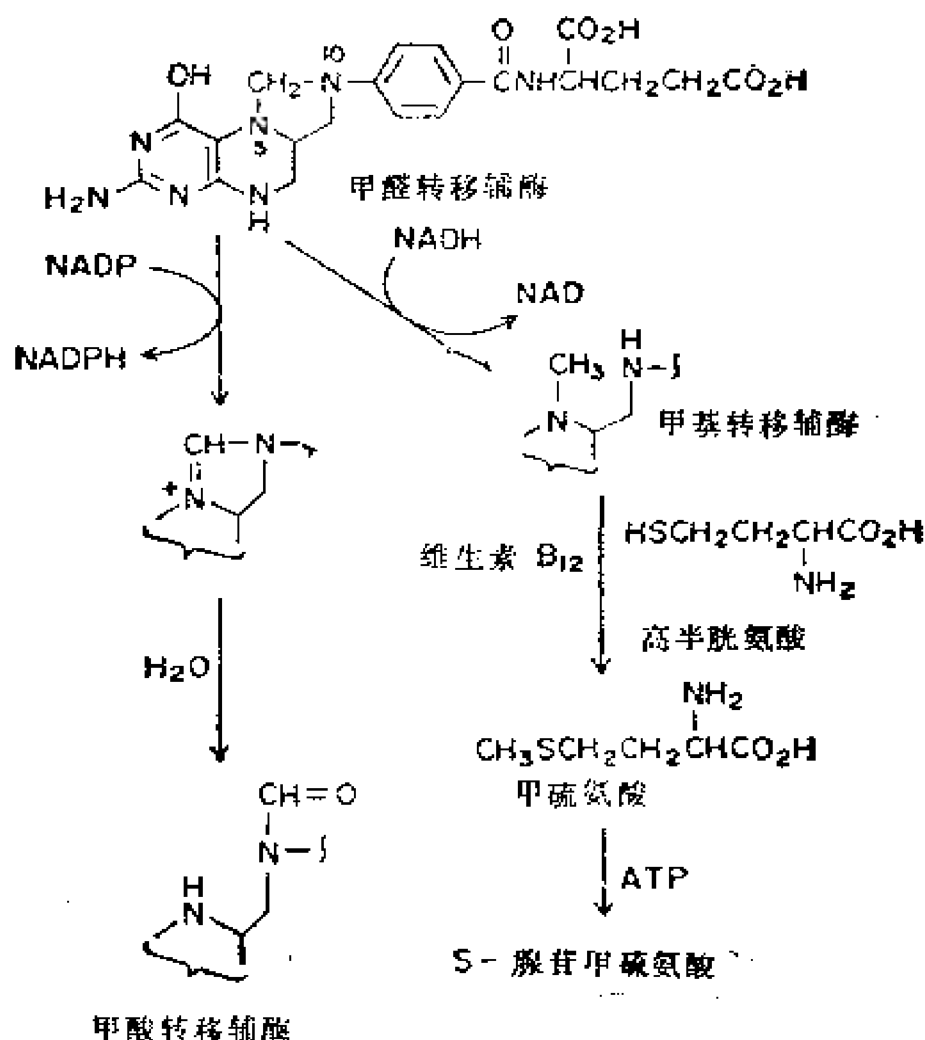
13.11 四氢叶酸，FH_4 Tetrahydrofolic Acid

一碳单位（C_1）转移辅酶的重要成员，担负转移甲酸或甲醛相当物以及甲基的作用。

实例：N^5，N^{10}-亚甲基四氢叶酸是甲醛转移辅酶，既可被氧化成甲酸转移辅酶N^{10}-甲酰四氢叶酸，也可被还原成甲基转移辅酶N^5-甲基四氢叶酸。S-腺苷甲硫氨酸中的S-甲基来源于这种甲基转移辅酶。



(a)



(a) 四氢叶酸(FH_4)的组成 (b) FH_4起C_1-转移辅酶作用

图13.11

13.12 辅酶 A，CoASH（Coenzyme A）

通过形成一大族酰基转移试剂（$\mathrm{R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SCoA}$）来活化羧酸的辅酶（下图）。“A”意即酰化。



实例：乙酰辅酶A（$\mathrm{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SCoA}$），它是众多生物合成中二碳单位（$C_2$）的主要来源（见§13.22）。

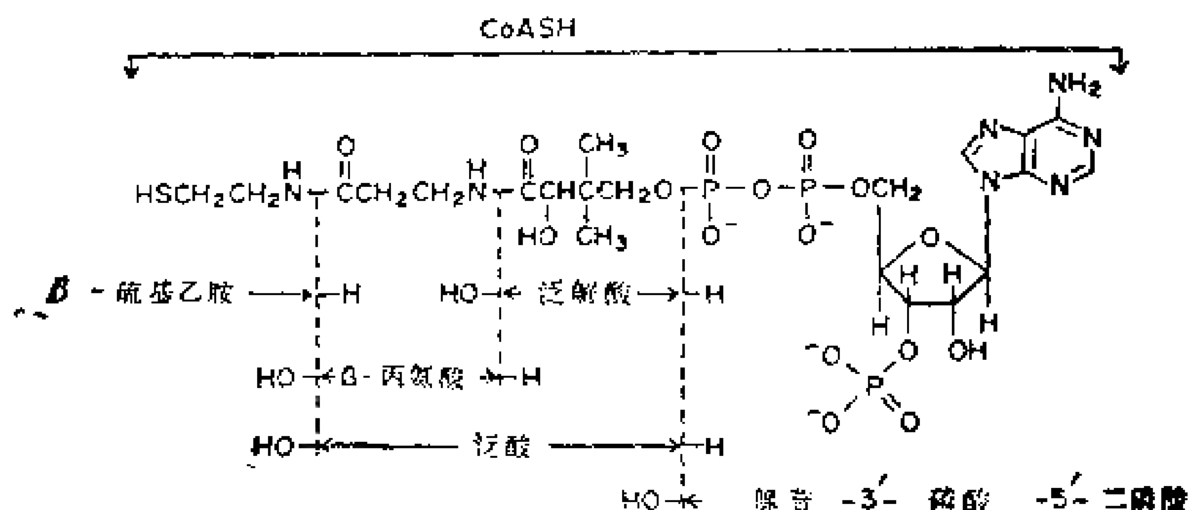


图13.12 辅酶A的组成

13.13 硫胺焦磷酸，TPP Thiamine Pyrophosphate

起"活性"醛转移试剂作用的一种辅酶（下图）。

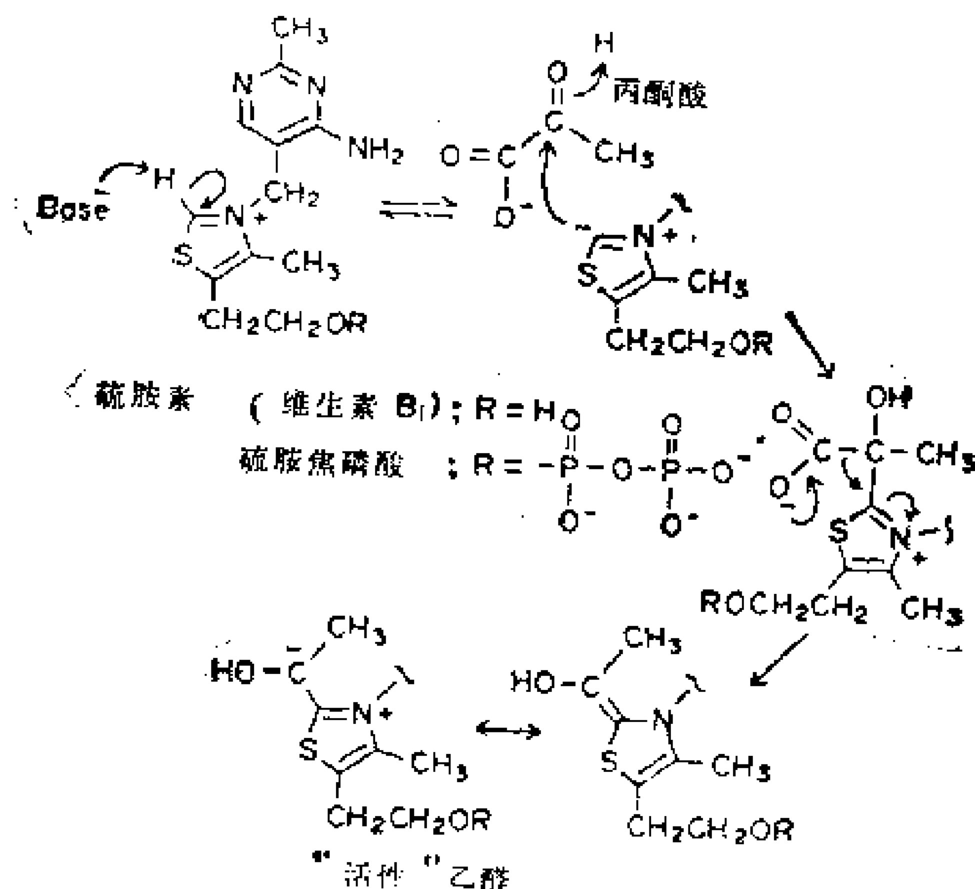


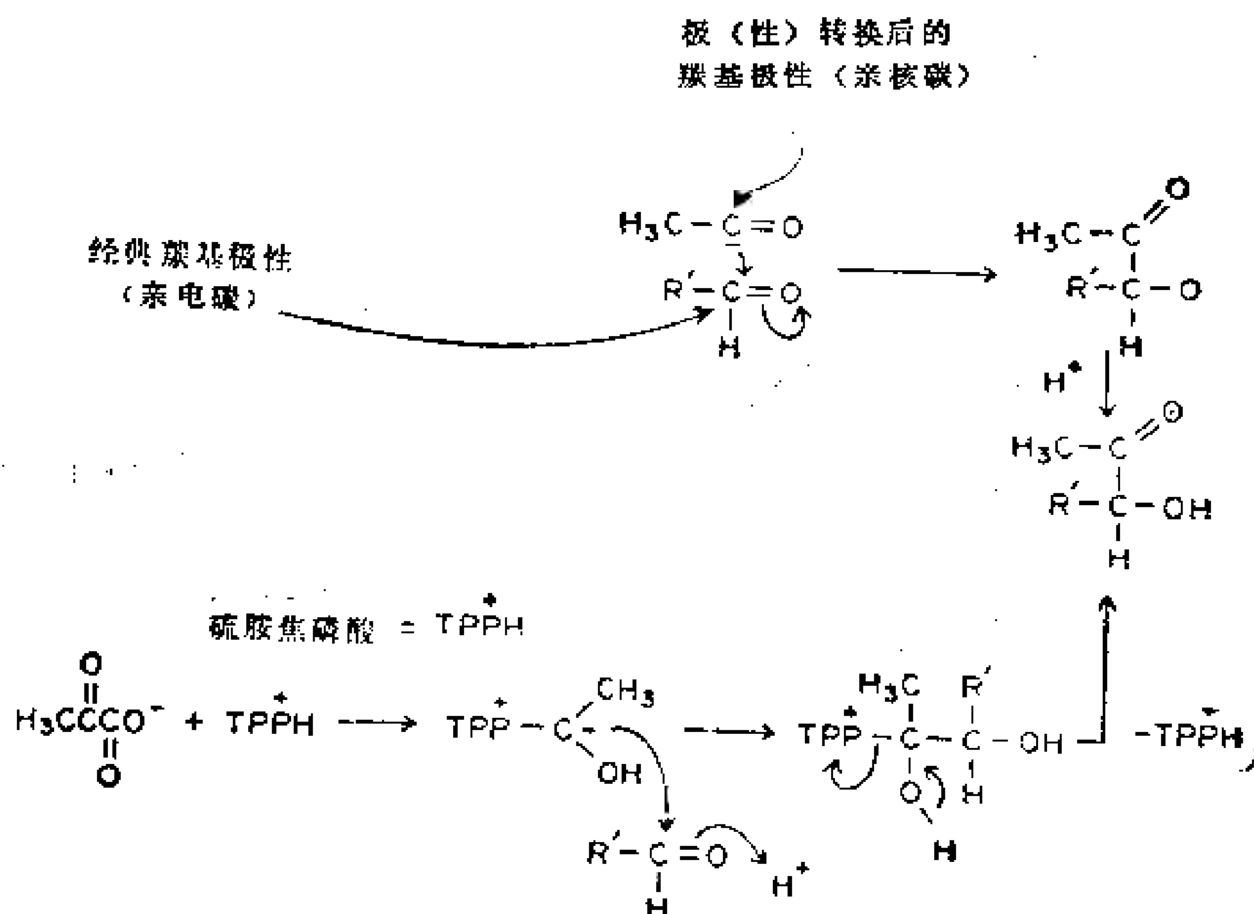
图13.13 由硫胺素形成"活性"乙醛

实例：食物中缺乏维生素 B_1 会引起脚气病。在生物合成乙酰辅酶A的第一步，有这种辅酶参与生成“活性”乙醛。

13.14 极（性）转换 Pole Reversal

源于德语 *Umpolung*，意即换极。官能团中一个原子经过衍生作用引起的极（性）转换。这种转换方式是在化学修饰后官能团又恢复原状。

实例：“活性”醛衍生物是生物极（性）转换的实例。在经典的醛化学中，醛基碳为亲电试剂。形成“活性”醛衍生物时，这个碳原子变成了亲核试剂（下图）。极性转换在有机合成中使用较为普遍。



活性乙醛反应

图13.14 极（性）转换实例

13.15 硫辛酸 Lipoic Acid, Thioctic Acid

活性五员环状二硫化物（下图），可作为氢转移和酰基转移的辅酶。

实例：乙酰基从硫胺素转移到辅酶A时，硫辛酸起着重要作用（下图）。

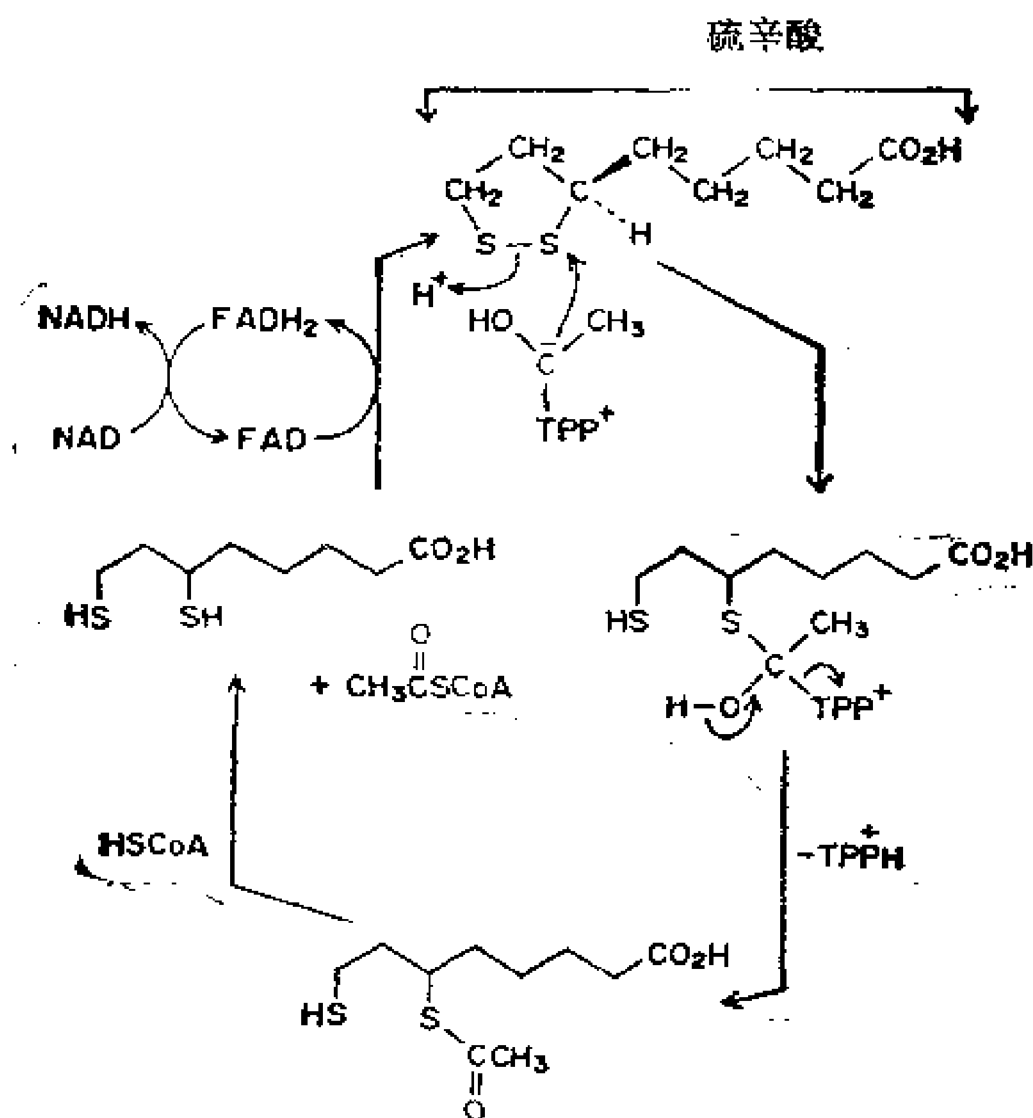


图13.15 硫辛酸在酰基转移中的作用

13.16 磷酸吡哆醛 Pyridoxal Phosphate

一种属于维生素 B_6 族或吡哆素的吡啶衍生物，在一些重要的生化反应如转氨基作用和脱羧作用中起着重要作用。

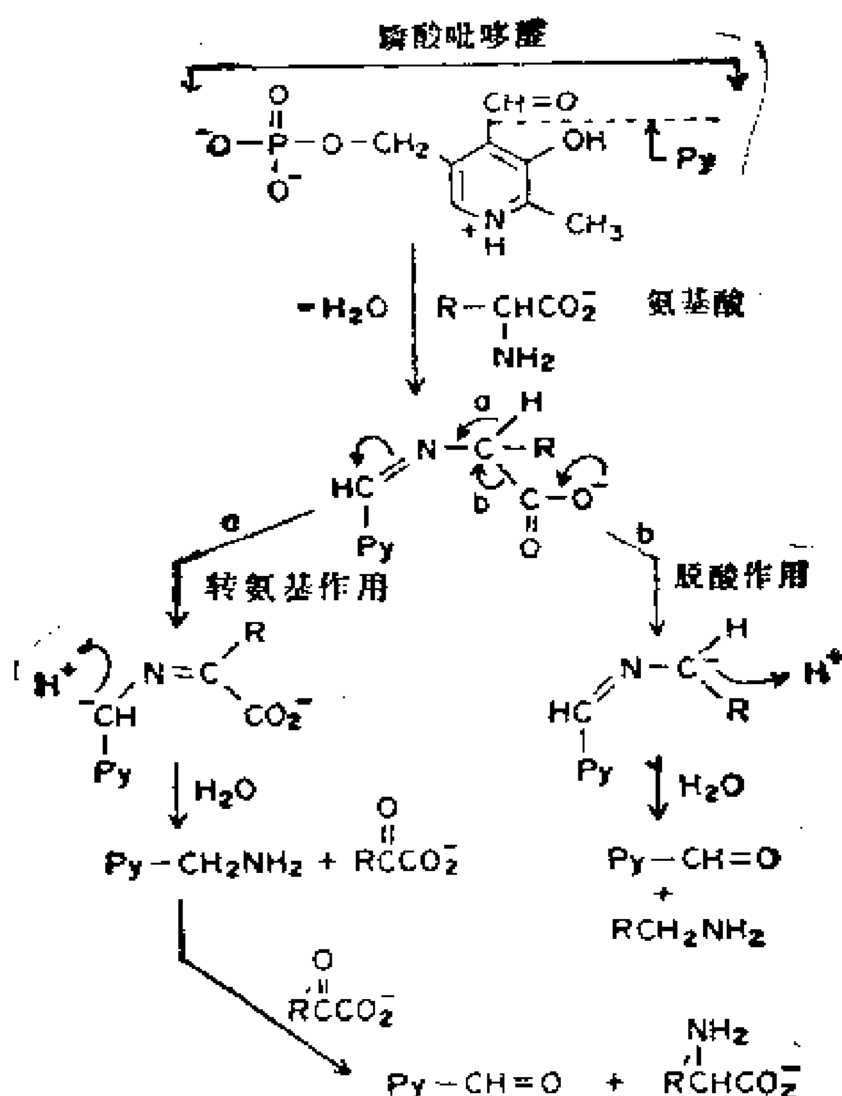


图13.16 磷酸吡哆醛在转氨基和脱羧反应中的作用

13.17 生物素 Biotin

在羧化-脱羧反应转移"活性"二氧化碳中起重要作用的环脲（下图）。

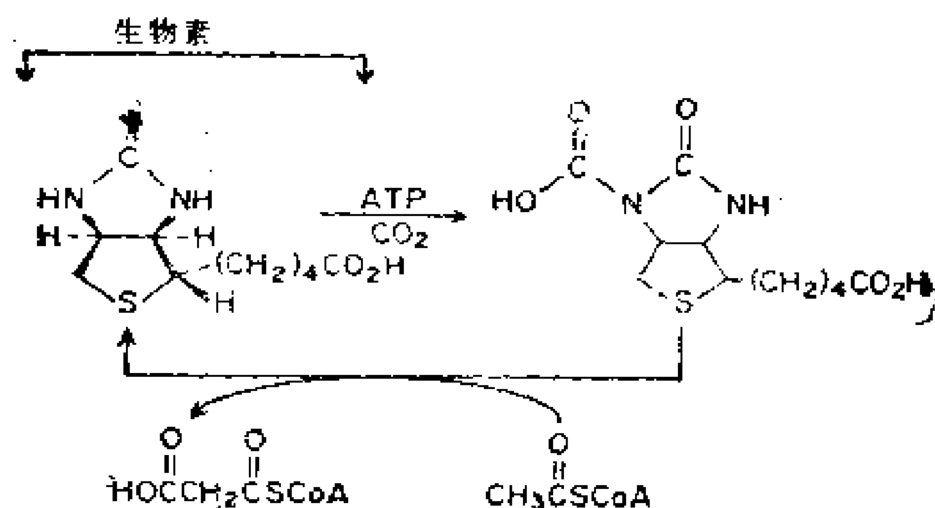


图13.17 生物素起转移"活性"二氧化碳辅酶的作用

13.18 L-抗坏血酸 L-Ascorbic Acid

又称维生素 C。一种碳水化合物的代谢物（下图），其生物化学作用尚未确知。饮食中长期缺少维生素 C 会引起坏血病。

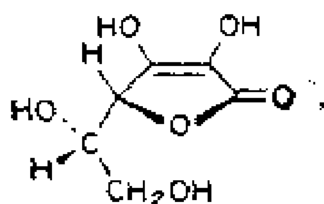
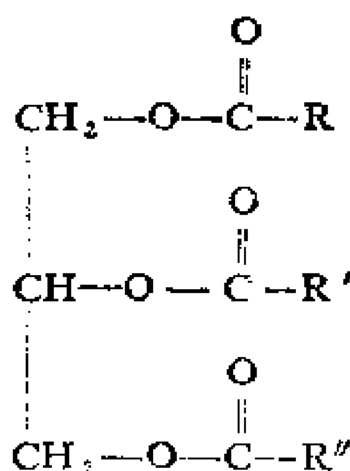


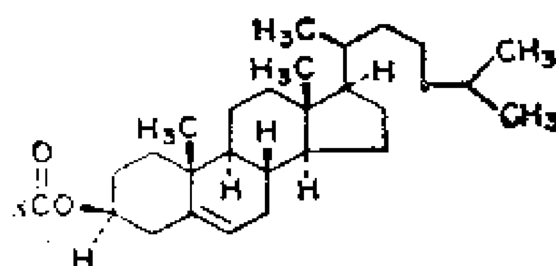
图13.18 L-抗坏血酸

13.19 脂肪酸 Fatty Acids

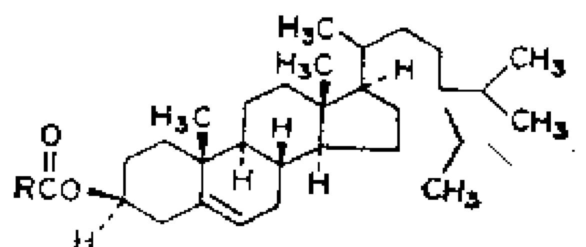
由动植物产生的长链羧酸。这些酸中的碳链通常不带侧链并含有偶数碳原子。固体动物脂肪中的这些酸以甘油三酯和胆甾醇酯形式存在。植物油中脂肪酸以甘油三酯和谷甾醇酯形式存在（下图）。



动植物中的甘油三脂



动物的胆甾醇脂



植物的 β- 谷甾醇酯

图13.19 动植物脂肪实例

13.20 饱和脂肪酸 Saturated Fatty Acids

无碳碳双键的长链脂肪酸。在动植物体内均有存在（下图）。



$CH_3(CH_2CH_2)_n COOH$

编号	碳原子数	名　称
1	4	丁酸（酪酸）
2	6	已酸（羊油酸）
3	8	辛酸（羊脂酸）
4	10	癸酸（羊蜡酸）
5	12	十二酸（月桂酸）
6	14	十四酸（肉豆蔻酸）
7	16	十六酸（棕榈酸）
8	18	十八酸（硬脂酸）
9	20	二十酸（花生酸）

图13.20 饱和脂肪酸名称

13.21 不饱和脂肪酸 Unsaturated Fatty Acids

含一个或多个碳碳重键的脂肪酸（下图）。其中烯键的立体化学通常是Z（cis，顺式）。含两个以上烯键的称多不饱脂肪酸，动物不能合成。那些与亚油酸有关的多不饱脂肪酸是动物食物中的必需脂肪酸（见§13.24和13.25）。

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

H_3C ... CO_2H 油酸（非必需）

H_3C ... （所有必需脂肪酸9，12位为全顺式）

H_3C ... CO_2H 亚油酸（C_{18}，必需脂肪酸）

H_3C ... CO_2H γ－亚麻酸（C_{18}，必需肪脂酸）

H_3C ... CO_2H 花生四烯酸（C_{20}，必需脂肪酸）

H_3C ... CO_2H （亚麻酸C_{18}，必需脂肪酸）

图13.21 必需不饱和脂肪酸的结构和俗名

13.22 脂肪酸的生物合成 Fatty Acid Biosynthesis

脂肪酸通常完全由乙酰辅酶A的乙酰基（C_2单位）合成。这些二碳单位（C_2）按下列顺序经过：（1）Claisen缩合；（2）酮还原；（3）醇脱水；（4）烯还原几步加合起来（下图）。因此，形成的碳链是不带侧链的，并且含有偶数碳

原子。

不饱和脂肪酸可因有机体不同而按不同途径合成：

（1）在脱水一步偏离饱和脂肪酸合成途径；

（2）饱和脂肪酸的区域专一反应和立体有择氧化反应；

（3）起始单位不饱和脂肪酸的碳链延伸。

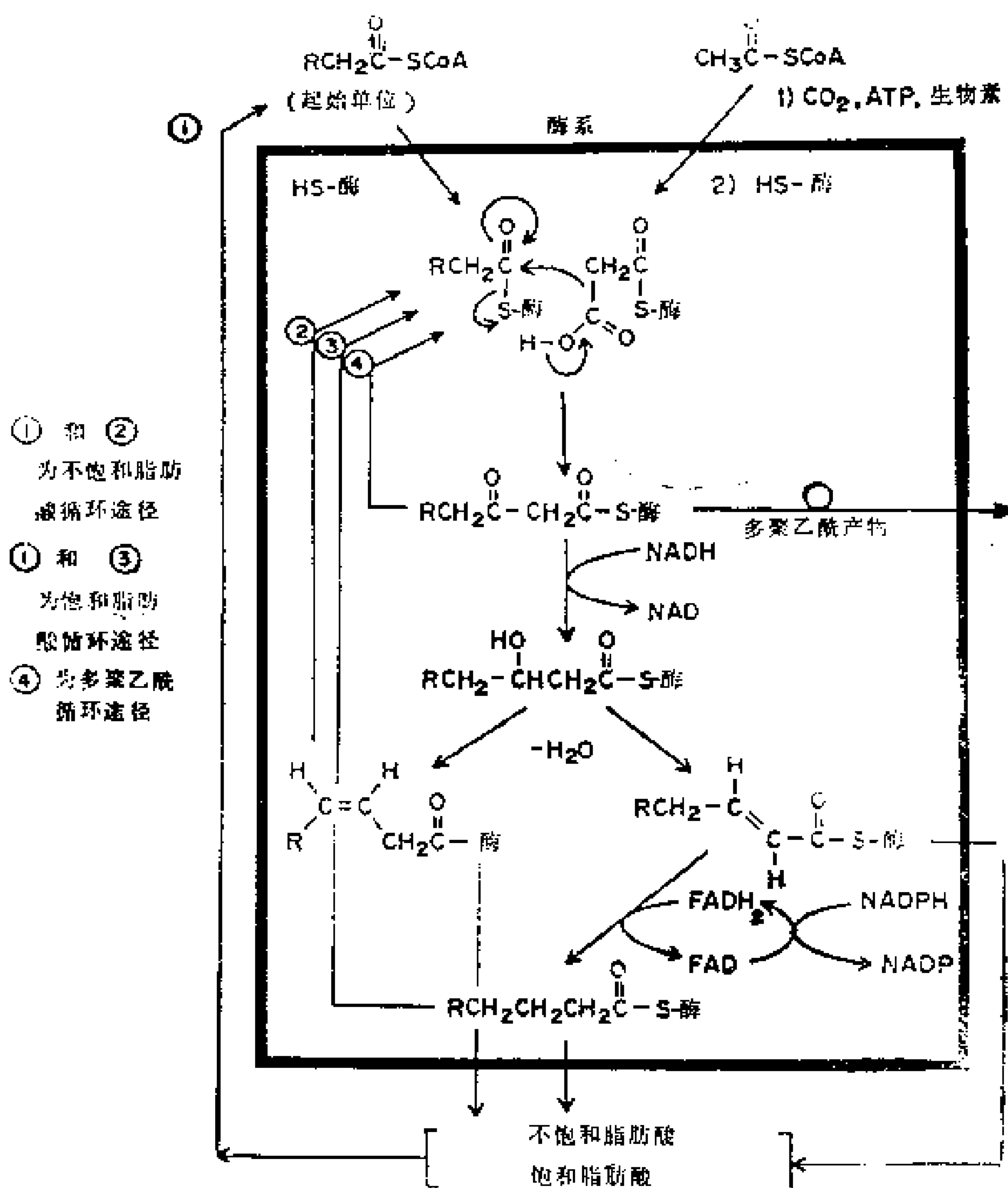
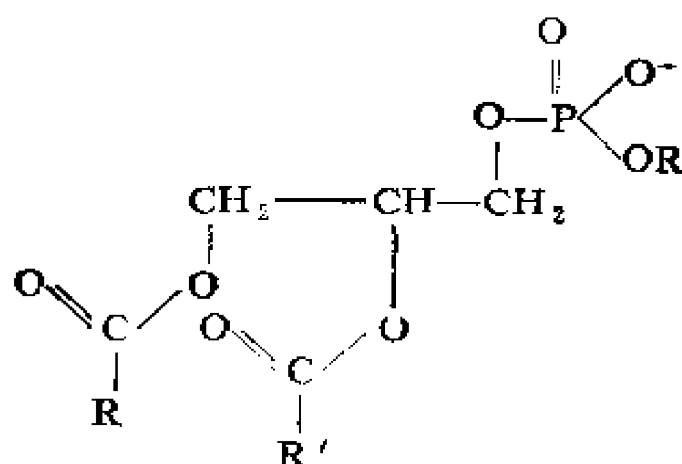


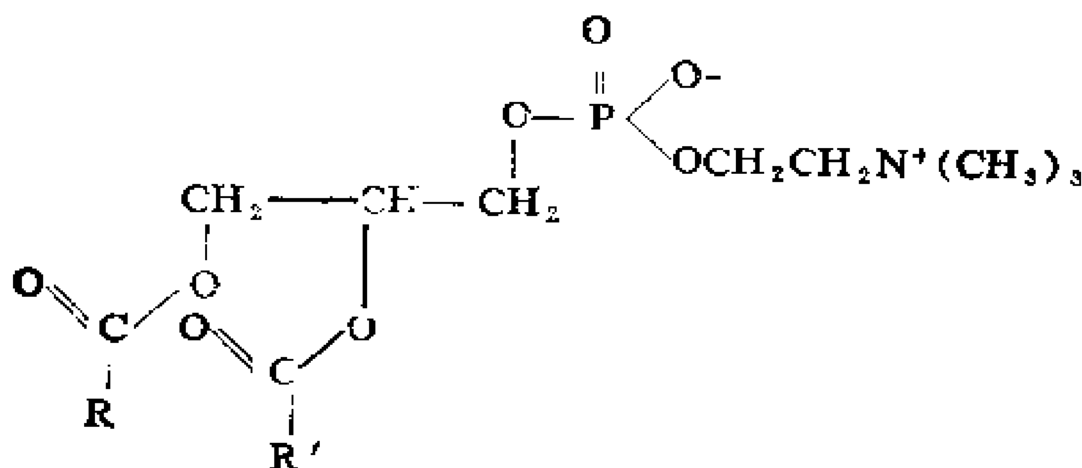
图13.22 脂肪酸、多聚乙酰和相关物质的生物合成机理

13.23 类脂 Lipids

溶于非极性有机介质的一大类生物物质。脂肪酸酯（图13.19）是脂类化合物的主要类别。含磷酸酯键的脂肪酸和甘油的二酯叫做磷脂（下图 *a*）。这种类型的类脂有一个极性链和两个非极性链（亲脂），易聚集在水中形成双分子层（下图 *b*）。可以认为这种双分子层是多种细胞膜的分子基础。



磷　脂

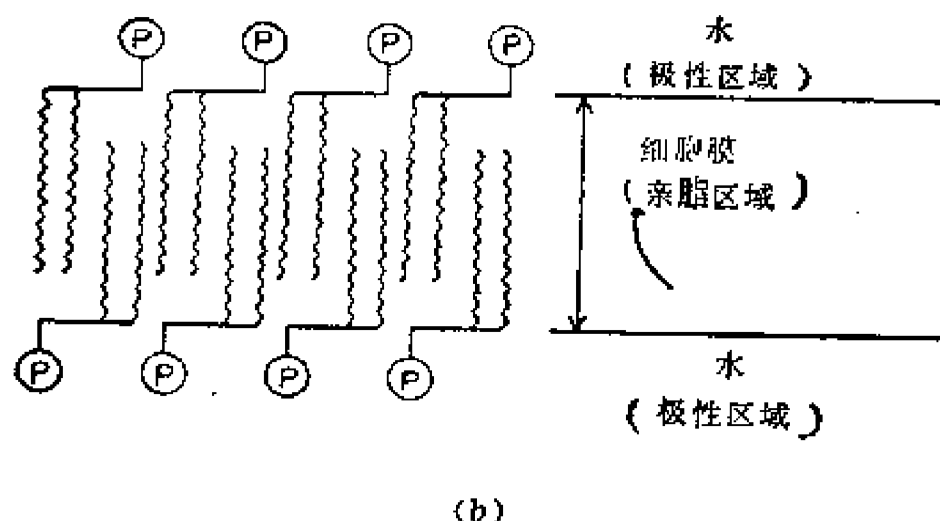


α-卵磷脂

R = 饱和脂肪酸链

R′ = 不饱和脂肪酸链

(*a*)



(b)

(a) 类脂 (b) 类脂聚集成双分子层和细胞膜

图13.23

13.24 前列腺素，PG Prostaglandins

一族复杂的脂肪酸衍生物，其特点是碳架含功能化的环戊烷环。这个环是由直链二十碳多不饱脂肪酸中的 C-8 和 C-12 偶联而成（下图）。

实例：前列腺素根据所含环戊烷环功能结构分成几种重要系列（下图）。

PGA 系含环戊烯酮；PGE 系含β-羟基环戊酮；PGF系含环戊-1,3-二醇；PGI系含烯醇醚结构，与 PGF 系相关，也叫环前列腺素。侧链中的双键数目可用系别右下标标记，如 PGA_2 和 PGF_2；环戊烷环上羟基的立体化学关系也可表示出来，如 $PGF_{2\alpha}$（相对于侧链羧基，顺式为α，反式为 β）。许多前列腺素表现有极大的生物活性，这种活性可能与前列腺素调节多种物质穿过细胞膜的透性有关（见§13.61）。

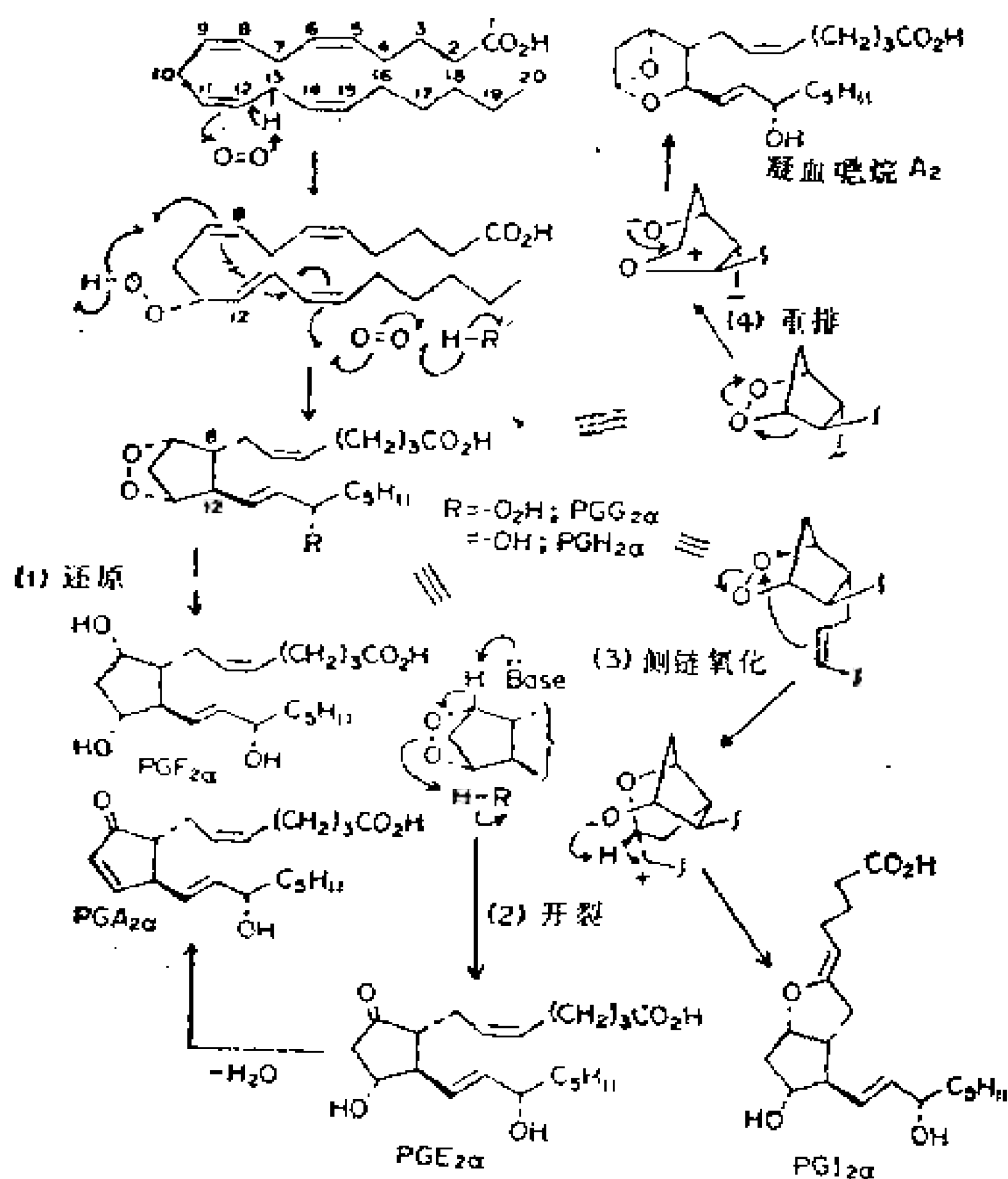


图13.24 前列腺素及有关化合物的生物合成机理

13.25 前列腺素的生物合成 Prostaglandin Biosynthesis

前列腺素由至少含三个双键的二十碳不饱和脂肪酸氧化环化而成（见图13.24）。中间体$PGG_{2\alpha}$和$PGH_{2\alpha}$为桥过氧化物（endoperoxides），再进一步发生转换生成其它各系列前列腺素：（1）还原成PGF系；（2）开裂成PGE系，随后脱水成 PGA 系；（3）羧酸侧链发生分子内氧化形成 PGI 系，

（4）重排成高活性的凝血噁烷A_2分子。

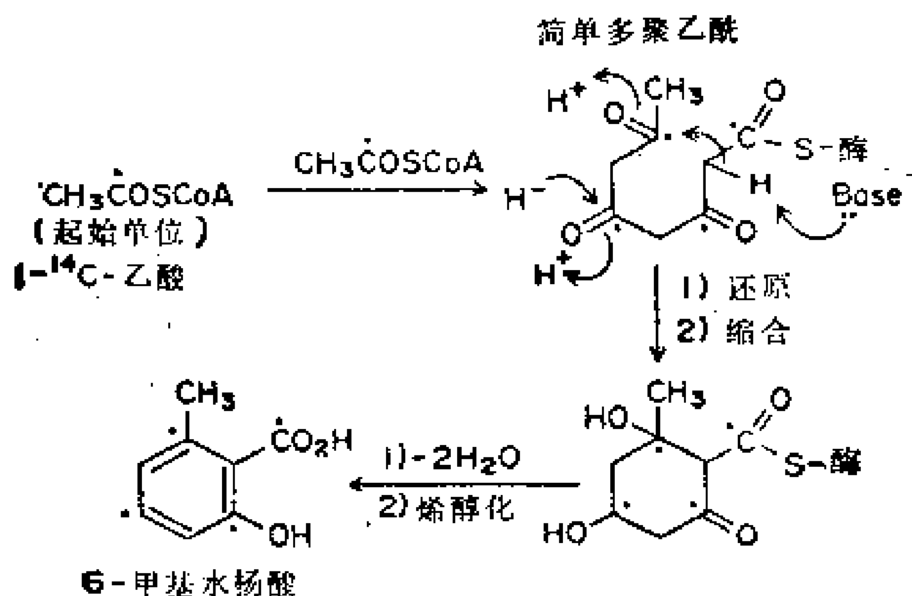
13.26 乙酸假说 The Acetate Hypothesis

众多天然来源的芳香化合物（通常是酚类化合物）可看作是乙酸（二碳单位）经过线性组合进行生物合成而建造起来的。

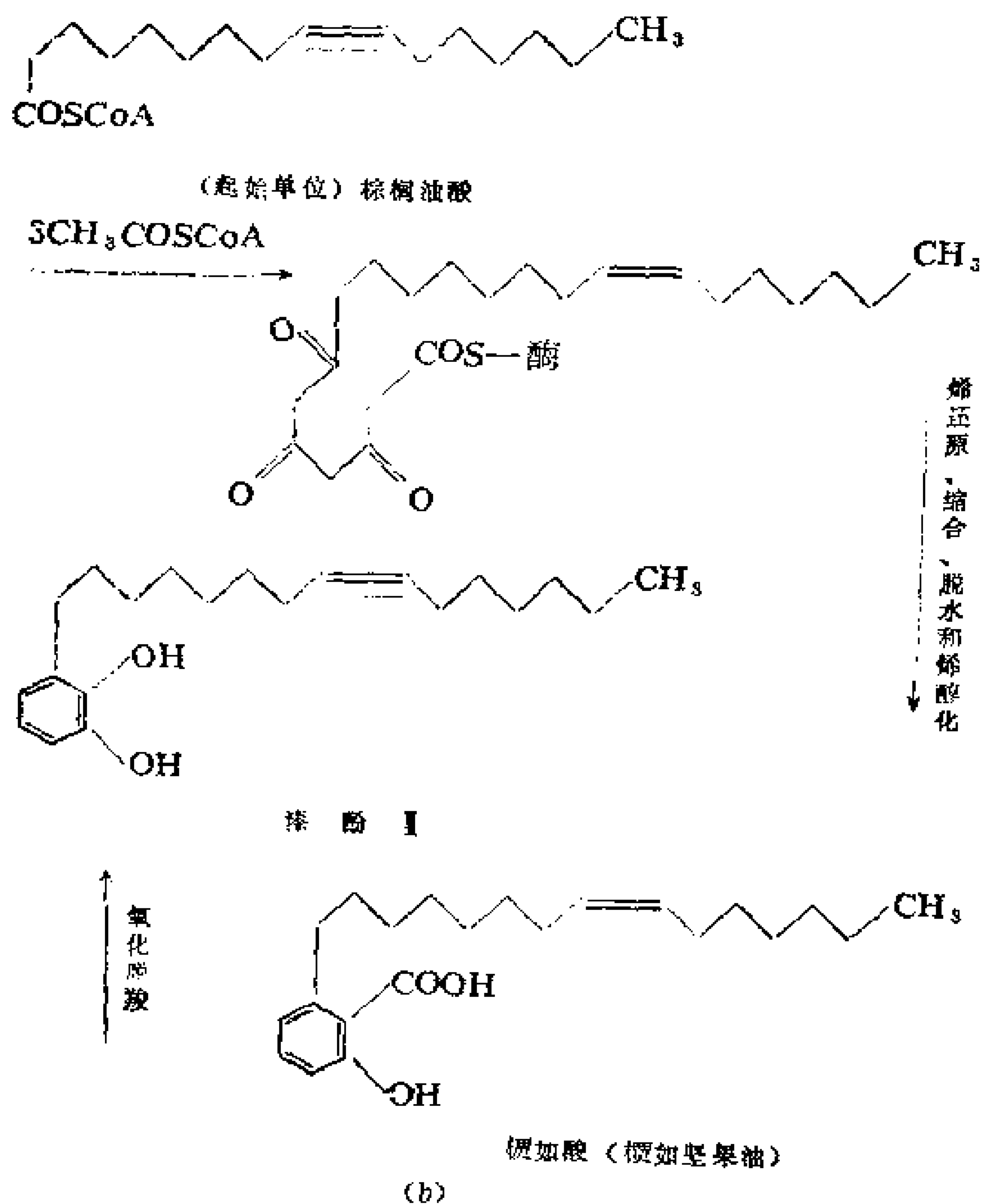
13.27 多聚乙酰类化合物 Polyketides

多聚乙酰本身从未以天然产物形式分离出来过。在被合成它们的酶系释放出来之前，往往易转变成芳香化合物和大环化合物（下图，§13.28和§13.29）。

实例：多聚乙酰化合物由图13.22所示的脂肪酸生物合成中的多聚乙酰途径形成。在这一途径中，开始生成的β-酮酸酯和另一分子丙二酸酯反应，而不是先发生酮的羰基还原反应。有各种各样的起始单位并入成为多聚乙酰碳链。对于简单的多聚乙酰化合物，乙酸作为起始单位（下图*a*）。但其它起始单位包括脂肪酸（下图*b*）、莽草酸衍生物（图13.38）和氨基酸（图13.29*b*）。在绝大多数情况下，由多聚乙酰衍生的天然产物是以同种多聚乙酰链，而不是由几种多聚乙酰链构成的。



(*a*)



(b)

(a) 以乙酸为起始单位 (b) 以脂肪酸为起始单位。

图13.27 芳香天然产物生物合成中多聚乙酰的作用

13.28 四环素类 Tetracyclines

由霉菌培养液中分离出的一族强抗菌剂。它们都含有高功能化的2-并四苯碳酰胺碳架，并且来源于多聚乙酰化合物（下图）。

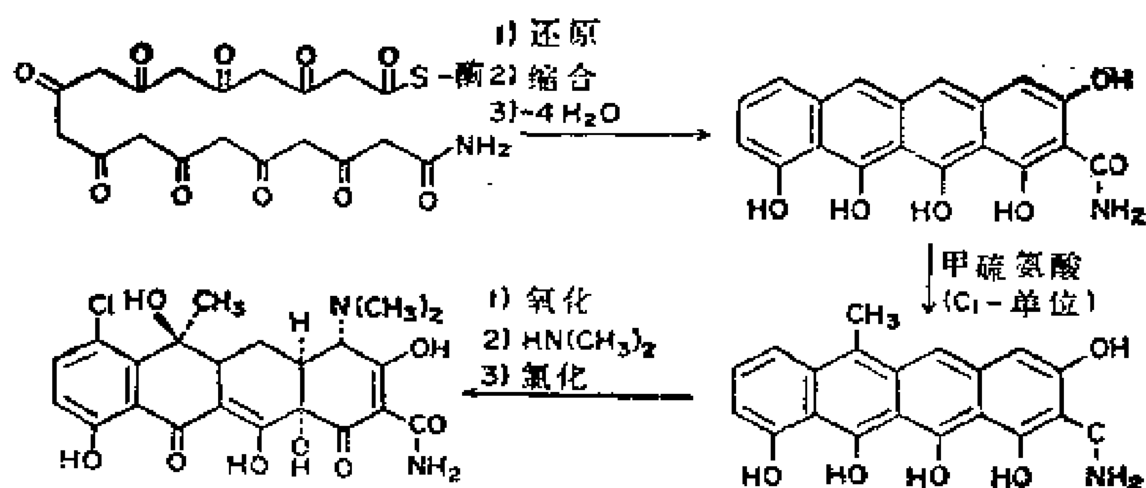
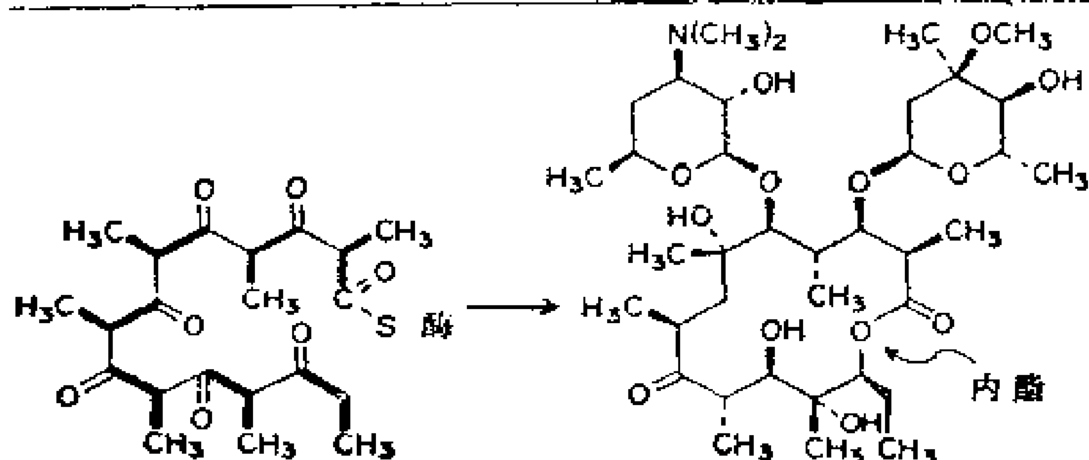


图13.28 四环素类碳架的生物合成

13.29 大环内酯类 Macrolides

一大组高功能化的大环分子。最初，本条术语用于大环内酯如红霉素（下图 *a*）。现已扩大到内酯结构不是大环骨架一部分的分子，如兰卡杀菌素 C（下图 *b*）、大环内酰胺和烯醇醚如利福霉素 SV，这是一种桥式二氢萘醌或柄型大环内酯(下图 *c*)

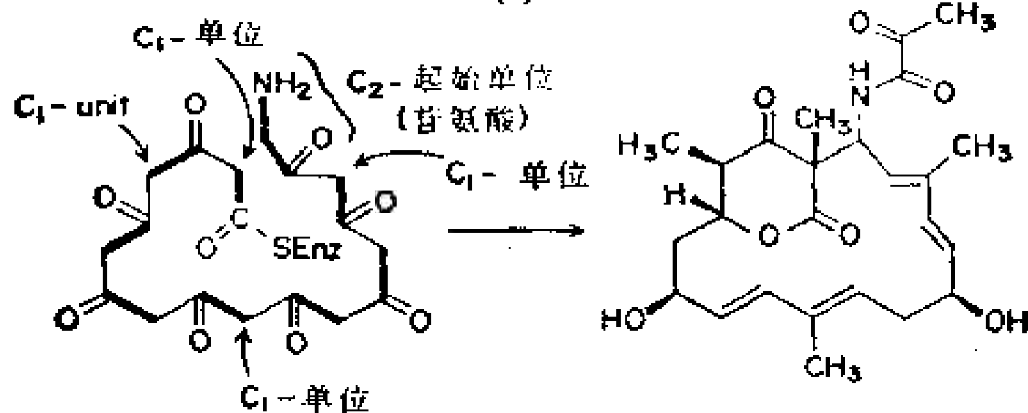
实例：兰卡杀菌素C 由含甘氨酸（起始单位）的一条多聚乙酰链衍生而成。甲基由甲硫氨酸提供（下图 *b*）。红霉素进行生物合成时，甲基由丙酸提供，即由丙酸单位构成的多聚乙酰链提供（下图 *a*）。另外一些大环内酯是由乙酸和丙酸单位构成的杂多聚乙酰链产生的。



红霉素

抗菌剂

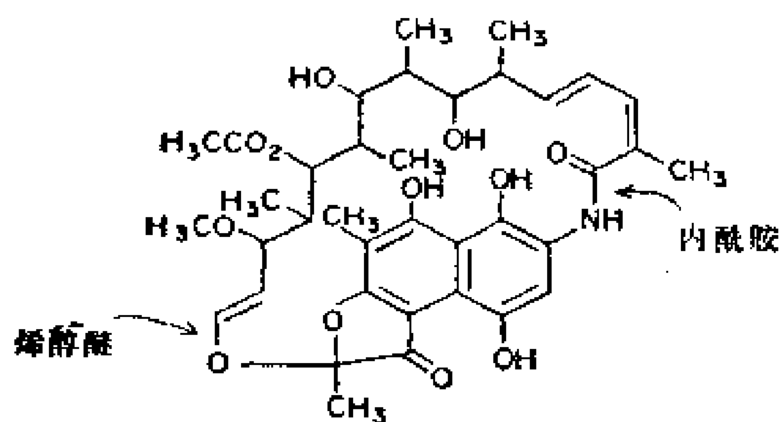
(*a*)



兰卡杀菌素 C

抗菌及抗肿瘤剂

(*b*)



利福霉素 SV

抗菌剂

(*c*)

(*a*) 由丙酸衍生的大环内酯 (*b*) 由乙酸衍生的大环内酯 (c) 由乙酸和丙酸衍生的大环内酰胺烯醇醚

图13.29

13.30 In Vivo

源于拉丁文，意即活体。表示某一特定的生物化学转换借助于活细胞才能实现。

13.31 In Vitro

源于拉丁文，意即离体或在玻璃试管内。表示某一特定的生物化学转换在无细胞时能够实现。这种转化或者用含适当酶的无细胞提取液完成，或者在无酶条件下，使用一般有机化学试剂完成。

13.32 莽草酸 Shikimic Acid

三羟基环己烯羧酸，是形成苯基和对羟基苯基类化合物的一个极其重要的中间体（见§13.33）。

13.33 预苯酸 Prephenic Acid

1,4-环己二烯二羧酸，确切的化学名称是1-羧基-4-羟基-2,5-环己二烯基丙酮酸，可由莽草酸（§13.32）得到，预苯酸可发生脱水、脱羧生成苯丙酮酸（途径 *a*）；又可发生氧化脱羧生成对羟基苯丙酮酸（途径 *b*）（下图）。

实例：莽草酸途径是苯基和对羟基苯基的主要天然来源，而苯基和对羟基苯基能够并入形成各种生物合成结构单元（下图）：苯甲酸衍生物（C_6—C_1 单位）、苯乙酮和2-苯乙基衍生物（C_6—C_2单位）以及类苯丙基化合物（C_6—C_3 单位）。

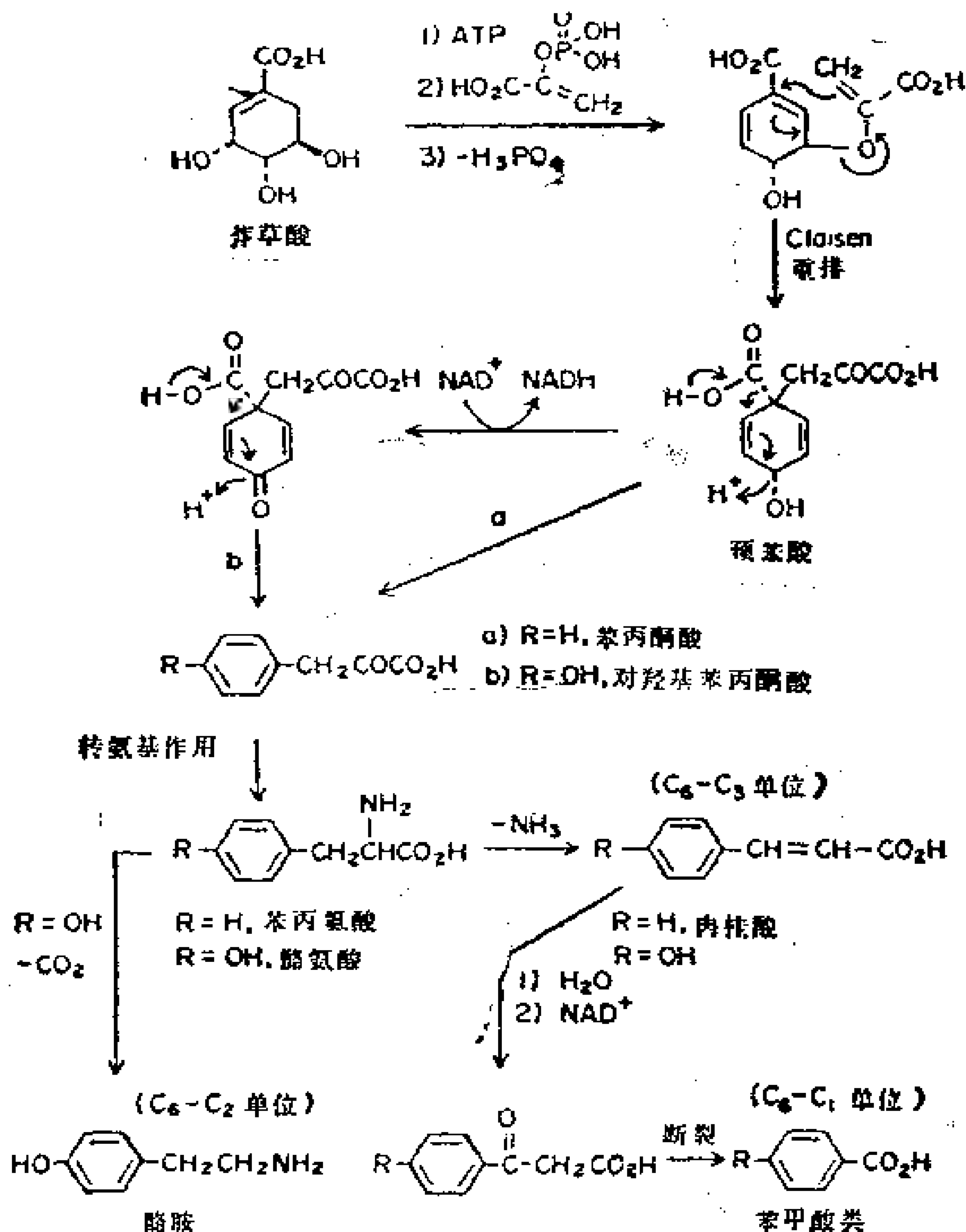
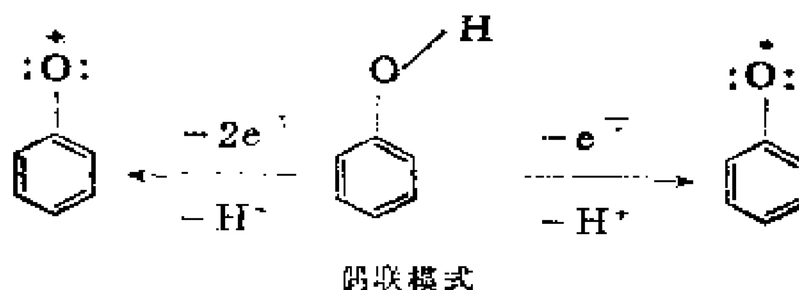


图13.33 由莽草酸生物合成$C_6—C_1$、$C_6—C_2$和$C_6—C_3$ 单位的机理

13.34 酚偶联 Phenolic Coupling

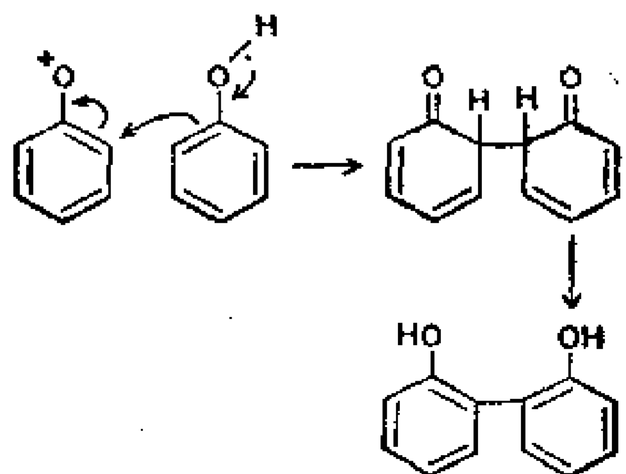
酚类化合物的氧化二聚作用。可以认为这种偶联经单电子氧化，随后两个酚氧游离基二聚；也可以认为是二电子氧化，随后是产生的酚氧基阳离子和一个苯酚分子或酚氧基离子反应（下图）。除形成氧-氧键外，其它一切可能的偶联模式均可发生。偶联部分之间也常发生次级反应（见图13.35）。

实例：酚偶联反应在活体和离体内均可完成。已经公认，这在植物生物合成中是一个很普遍的反应，包括形成木酚素、木素、几族主要生物碱和其它多种重要天然产物的组分，从而大大促进其在有机合成中的新应用。



偶联模式

1）形成碳-碳键（任何邻-对位结合）



2）形成碳-氧键（任何邻位或对位结合）

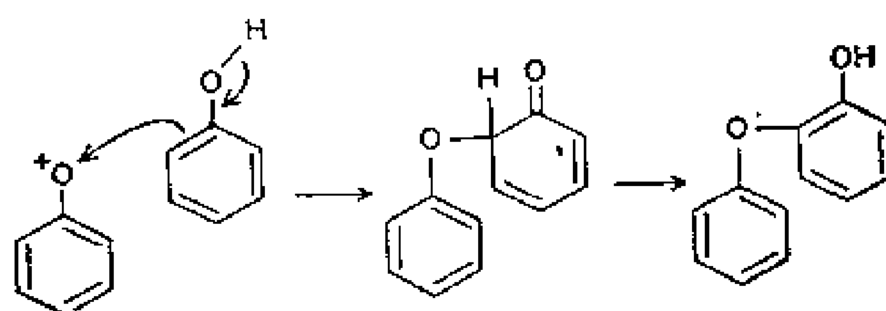


图13.34 酚偶联的可能模式

13.35 木酚素 Lignans

由 C_6—C_3 单位(松柏醇等)进行酚偶联生成的一族二聚物(下图)。

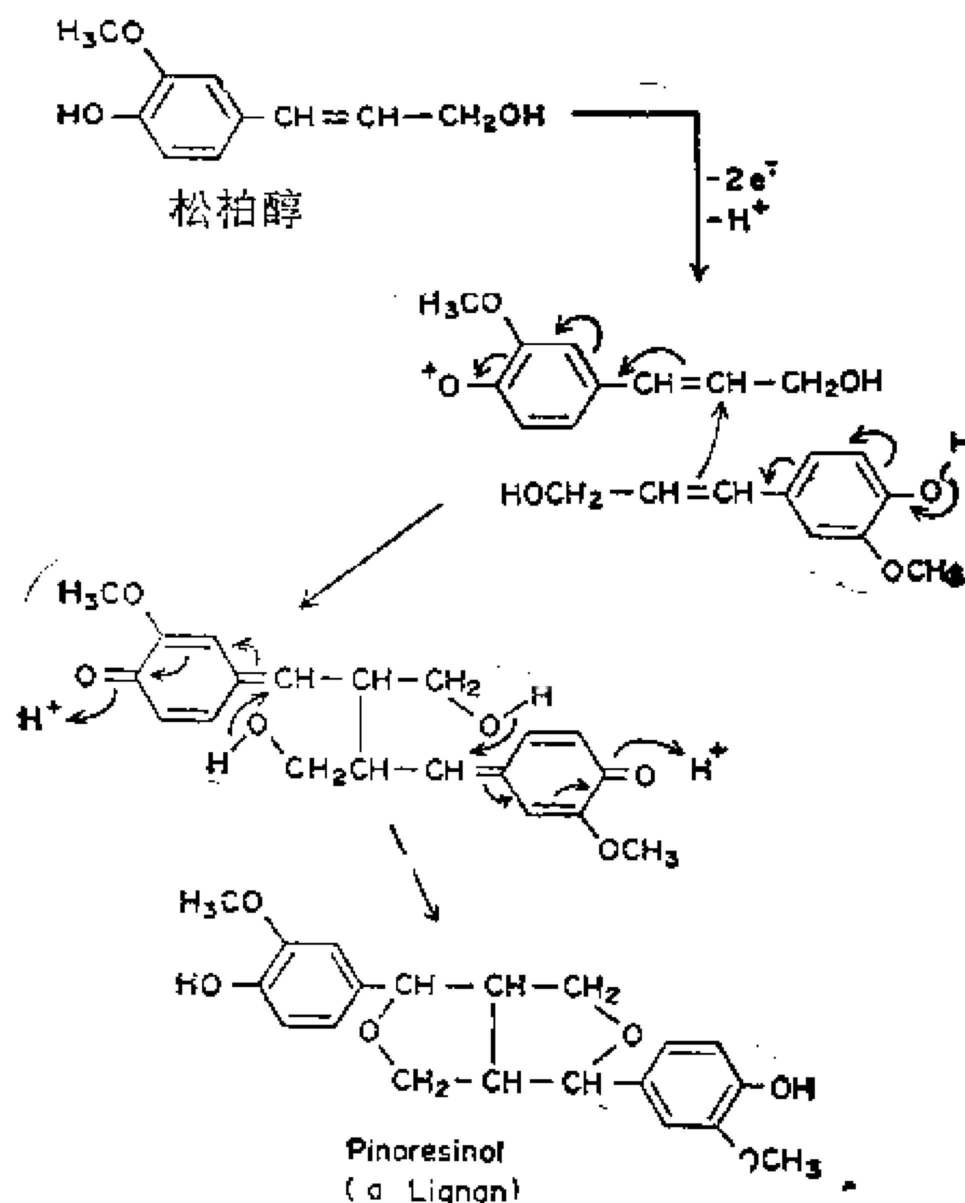


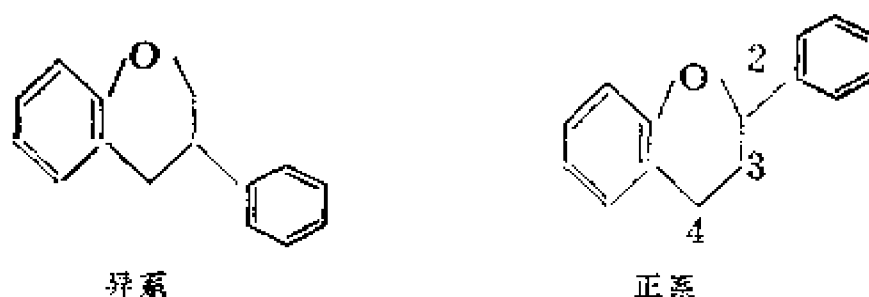
图13.35 木酚素的生物合成

13.36 木素 Lignins

木酚素经进一步酚偶联生成的聚合物。这些聚合物能够加强木材的结构强度。

13.37 类黄酮 Flavonoids

一族极相似的植物代谢物和色素，由芳香取代苯并吡喃碳架发展而来。类黄酮的基本构造如下：



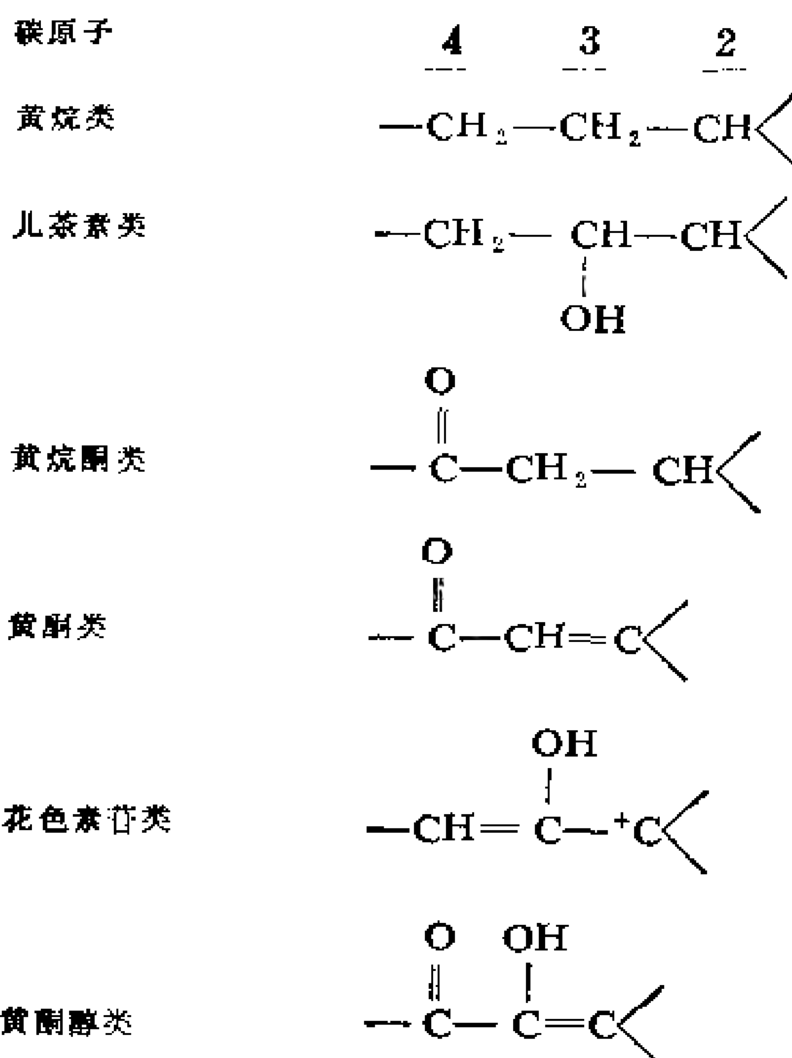


图13.37 类黄酮的命名法

13.38 类黄酮的生物合成 Flavonoid Biosynthesis

类黄酮碳架由杂多聚乙酰化合物衍生而成，以来源于莽草酸的 $C_6—C_3$ 单位（§13.33）为起始单位。可用羟基化类型表示：对羟基苯基常常与莽草酸途径相联系；间羟基黄烷酮核则与多聚乙酰途径有关；异系类黄酮可由类黄酮经1,2-苯基迁移生成。

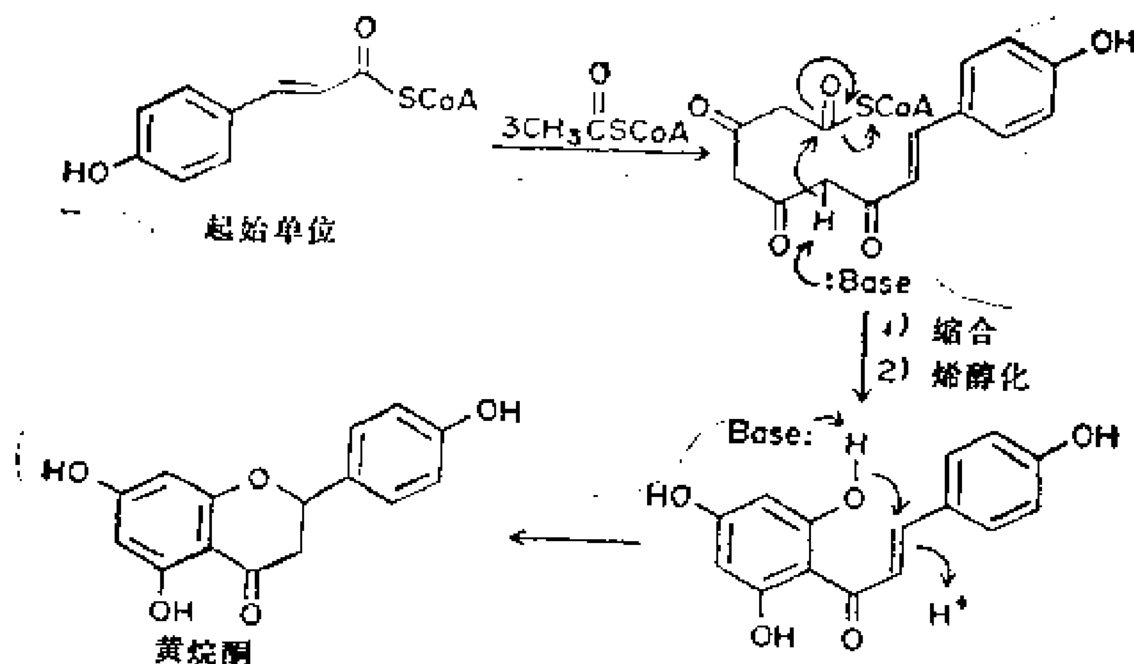


图13.38 黄烷酮类的生物合成机理

13.39 萜类 Terpenes

源于希腊文 *Terpentin*，意即松节油。萜类是结构各异碳架都由异戊二烯 C_5-单位构成的一大族化合物，可分成以下类别：

异戊二烯 C_5- 单位数	类别
1(C_5)	半萜
2(C_{10})	单萜（简称萜）
3(C_{15})	倍半萜
4(C_{20})	二萜
5(C_{25})	二倍半萜
6(C_{30})	三萜

详见§13.41。

13.40 类萜 Terpenoids

一大族物质，不仅包括萜类，而且还包括来源于萜，但其碳架不完全是由异戊二烯 C_5-单位构成的化合物。后者原来的萜烯碳架通过重排、降解失碳或引入非萜来源的碳原子而发生了变动（见§13.41）。

13.41 异戊二烯规则 The Isoprene Rule

一般异戊二烯规则是说所有的萜类化合物都含有由异戊二烯C_5-单位头尾连接形成的碳架（下图）。虽然这些 C_5-单位都含有异戊二烯碳架，但异戊二烯并不是天然产物，也不以任何方式出现在萜的生物合成过程中（见§13.44）。

生源异戊二烯规则是说所有类萜化合物都是由少数几种关键的无环萜（牻牛儿醇、法呢醇、牻牛儿基牻牛儿醇和角鲨烯）开始，经过合理的反应机理顺序（通常涉及碳阳离子）衍生而成。这些无环萜通常由异戊二烯单位头-尾连结形成，有时也可碰到头-头连结的情况，如角鲨烯。有关这一规则的应用详见§13.47、§13.54和§13.60。

实例：下面列举几种萜的结构，并将它们划分为异戊二烯单位。箭头表示异戊二烯单位之间头尾结合。按生源异戊二烯规则，无环萜前体碳架按箭头所示过程进行连结，虚线表示无环前体在环化过程中的次级连结。应该指出，有时会有不同构型的碳链产生同一碳架的情况，如倍半萜（下图）。只根据这

里所作的一般介绍，还不可能决定哪种构型代表真正的生源途径。但是至少这种划分异戊二烯单位的方式，对于判定一种物质是否属于萜类还是必要的。

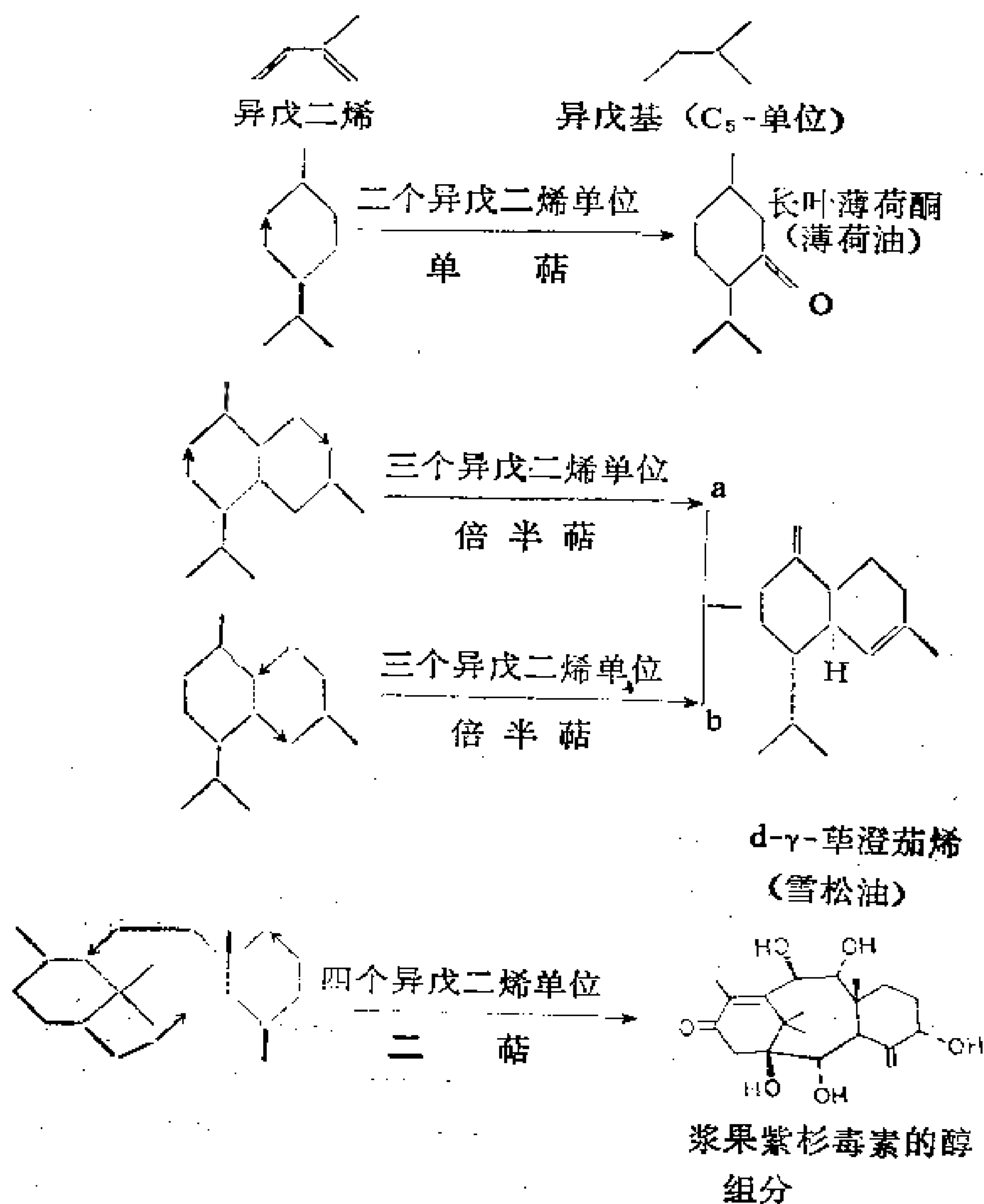


图13.41 根据一般异戊二烯规则划分萜类碳架

13.42 甲羟戊酸，MVA Mevalonic Acid

3-甲基-3,5-二羟基戊酸，俗名甲瓦龙酸。类萜化合物生物合成的极其重要的中间体（见图13.44）。

13.43 甲羟戊酸的生物合成 Mevalonic Acid Biosynthesis

甲羟戊酸碳架由乙酰CoA和乙酰乙酰CoA（可看作二聚乙酰）经醇醛缩合而成。(R)-甲羟戊酸是由乙酰 CoA 的羧基还原为醇生成的（图13.44）。

13.44 牻牛儿醇 Geraniol

3,7-二甲基-2(E)，6-辛二烯-1-醇，属醇类。其Z异构体叫橙花醇。按生源异戊二烯规则（§13.41），牻牛儿醇和橙花醇是最简单的无环萜前体。从这些物质出发，所有单萜都可直接形成。较大的无环萜前体可经过进一步加合异戊基 C_5-单位生成。

实例：如下图所示，异戊烯焦磷酸和二甲基烯丙基焦磷酸反应，发生异戊基 C_5-单位头尾偶联，而这两种物质都可由甲羟戊酸得到。偶联产物牻牛儿基焦磷酸进一步和异戊烯焦磷酸分子反应使碳链延长成焦磷酸法呢酯。这种碳链延长的过程能够重复进行，结果得到更大的无环萜前体。

$CH_3COCH_2COSCoA$ —(−HSCoA)→ $CoASCOCH_2C(OH)(CH_3)CH_2CO_2H$ —(2 NADPH → 2 $NADP^+$)→ $HOCH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CO_2H$ (R)－甲羟戊酸

(R)－甲羟戊酸 —(2ATP → 2ADP)→ $PPO-CH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_2COOH$ —($-H_2O$, $-CO_2$)→ 异戊烯焦磷酸 —(异构化)→ 二甲基烯丙基焦磷酸

异戊烯焦磷酸 + 二甲基烯丙基焦磷酸 —(−HOPP)→ 牻牛儿基焦磷酸

牻牛儿基焦磷酸 + 异戊烯焦磷酸 —(−HOPP)→ 焦磷酸法呢酯

图13.44　经甲羟戊酸形成焦磷酸法呢酯的生物合成机理

13.45　精油　Essential Oils

从蒸馏各种植物组分得到的有气味的油类。这些油类通常是复杂的混合物，富含萜类，并作为分离多种萜类化合物的原

料。

13.46 单萜 Monoterpenes

由牻牛儿基焦磷酸（两个异戊基 C_5-单位）按异戊二烯规则合成的物质。

实例：单萜是刺激性油类或挥发性固体，通常由植物分离获得。广泛用作调味剂和香料。

13.47 单萜的生物合成 Monoterpene Biosynthesis

单萜可由牻牛儿基焦磷酸或橙花基焦磷酸形成（下图）。

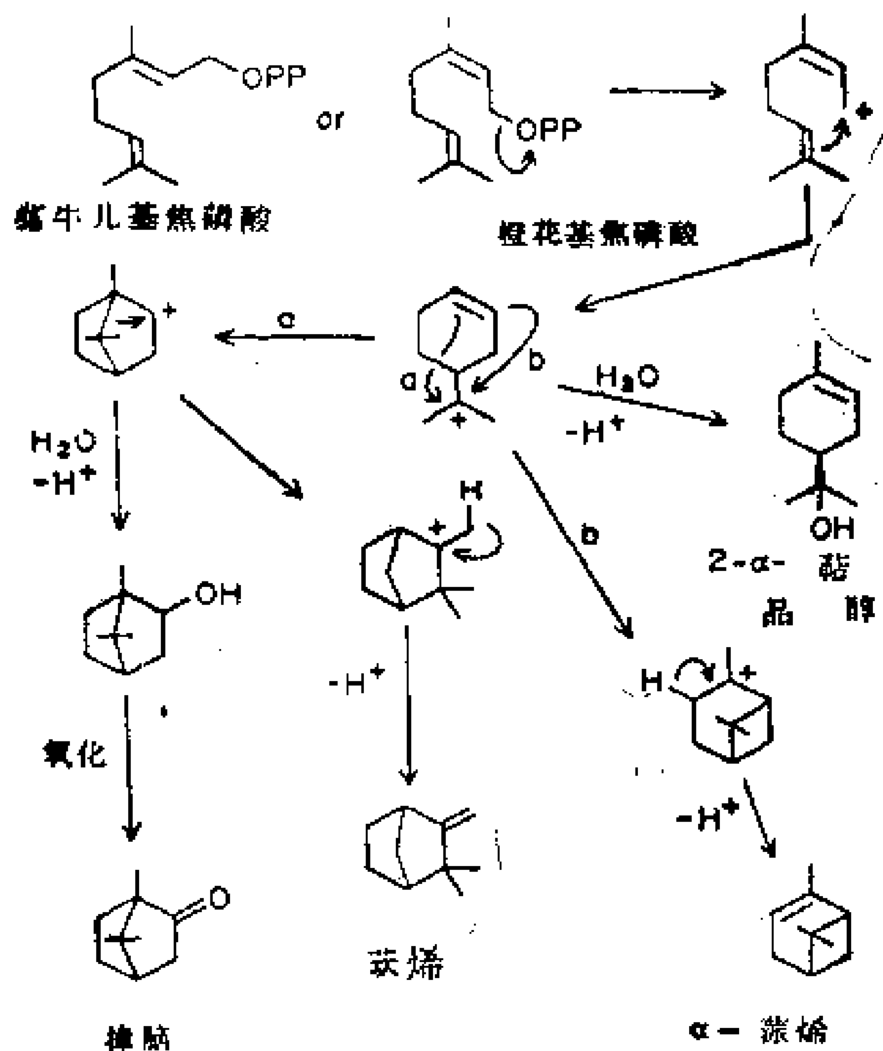


图13.47 由牻牛儿基焦磷酸经碳阳离子形成的各种单萜碳架

首先从焦磷酸（离去基团）的电离开始，形成的碳阳离子与可用双键部位发生任何一种可能的环化反应。接着发生烷基和氢负离子的迁移以及和所余双键的进一步环化。这些碳阳离子的化学一般在生物体外可以观察到。这种系列转变由于碳阳离子淬火而终止，淬火或者由于它与水反应生成醇，或者由于失去一个质子形成新的双键。这些转换物的碳架往往很不规则，不能再将它们划分成整数个异戊二烯单位了。在较大萜类化合物的生物合成中也存在极其类似的过程。

13.48 倍半萜烯 Sesquiterpenes

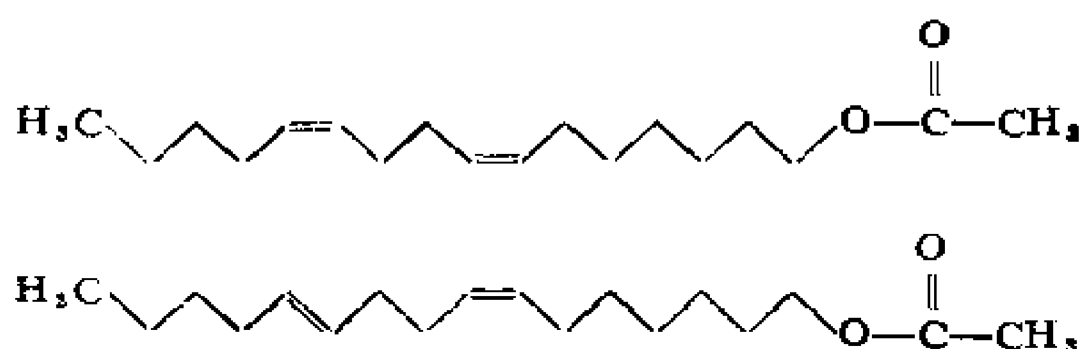
由焦磷酸法呢酯（三个异戊二烯单位，图13.44）按异戊二烯规则生成的物质。

实例：这些物质是刺激性油类或挥发性固体，通常由植物分离获得，广泛用作调味剂和香料。

13.49 信息素 Pheromones

源于希腊文 *Pherin*（意即生育）和 *Hormōn*(意即刺激)。能够提供化学通讯基础的化合物，由某机体释放到周围环境中，被另一机体发现并引起接受者的特殊反应。也可称外激素，但不够确切。

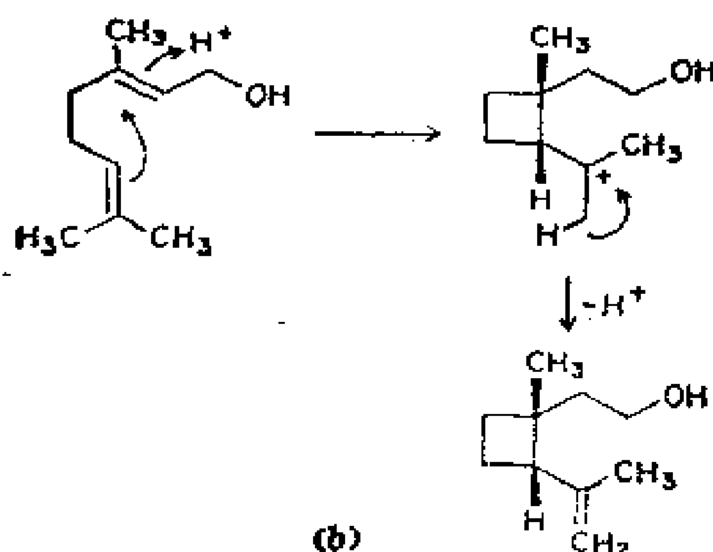
实例：昆虫信息素。昆虫信息素有多种功能，可分为性引诱剂、聚集信息素、警戒信息素和跟踪信息素。性引诱剂和聚集信息素担负招引异性个体进行交配的作用。警戒信息素报警，并激发参与战斗。跟踪信息素标迹食物来源的路径。性引诱剂往往是相关物质的混合物，但一种昆虫的性引诱剂与另一种昆虫的可能有很大差别。例如，棉红铃虫（一种毁灭性棉花害虫）的性引诱剂是两种乙酸十六碳二烯酯的1:1混合物（下图*a*），来源于脂肪酸。棉象虫（另一种棉花害虫）的性引诱剂则是四种单萜的混合物（下图 *b*）。



1:1 混合物

棉红铃虫性引诱剂

(a)



棉象虫性引诱剂组分之一

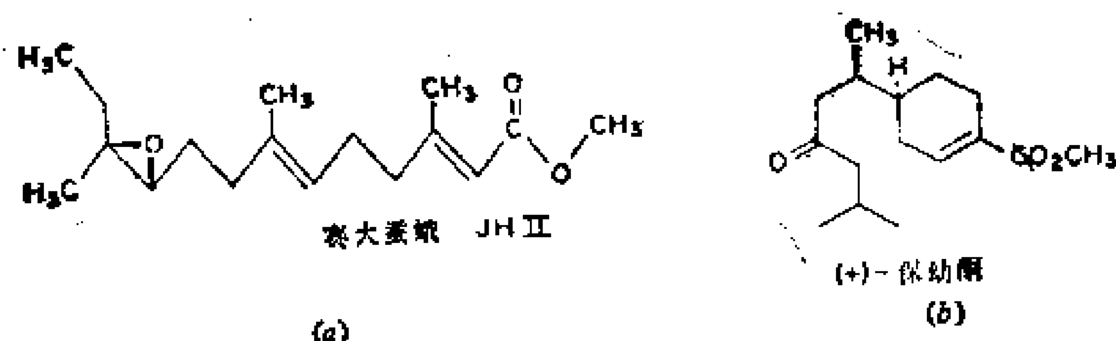
图13.49 昆虫性信息素：(a) 脂肪酸来源 (b) 萜来源

13.50 昆虫保幼激素，JH Juvenile Hormones of Insects

由昆虫幼虫产生并能使其保持幼虫体态的物质。随着昆虫变态为成虫，保幼激素的产生逐渐减少。

实例：赛大蚕蛾 (Cecropia moth) 的保幼激素来源于倍半类萜 (下图a) 。末端乙基中增加的碳原子是在甲羟戊酸-法呢酯生物合成中以丙酸单位代替乙酸单位的结果。捷克斯洛伐克甲虫 (Czechoslovakian beetle) 的保幼激素(+)－保幼酮(Juvabione)来源于倍半萜(下图b)。美国和捷克斯洛伐克香脂

冷杉树能够合成这种物质，对这些害虫有明显防治作用，甲虫碰到香脂冷杉木或其制品（如纸），使之在死亡前不能变态为成虫。



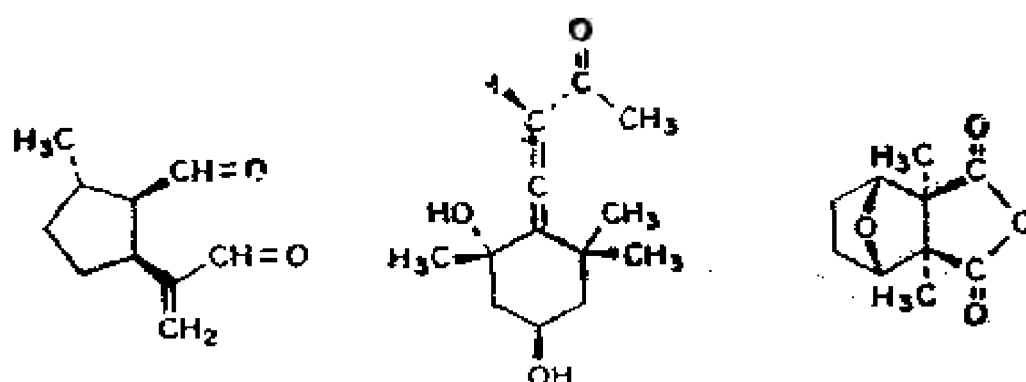
(a) 赛大蚕蛾保幼激素 (b) 捷克斯洛伐克甲虫保幼激素

图13.50 昆虫保幼激素

13.51 节肢动物的防御物质 Defense Substances of Arthropods

节肢动物受到骚扰时排放的物质，这些物质是它们用以进行“化学战”的武器，具有特殊令人讨厌的性质。它们对骚扰者采取喷气、喷雾、射流、起泡和吐沫等方式释放出来。

实例：节肢动物排放各种毒剂进行自身防御。例如，蜈蚣侧腺分泌的氰化氢；多种节肢动物分泌的热苯醌。结构上最重要的是类萜化合物，蚁类分泌的催泪性臭蚁醛，蝗虫泡沫状分泌物中的蚁排斥剂以及斑蝥素（一种起泡剂和催欲剂） 后者的致死量为10毫克，可由斑蝥分离获得。



臭蚁醛
（单萜，头-尾结合）

蚊排斥剂
（倍半类萜）

斑蝥素
（单萜，头-头结合）

图13.51　节肢动物防御物质

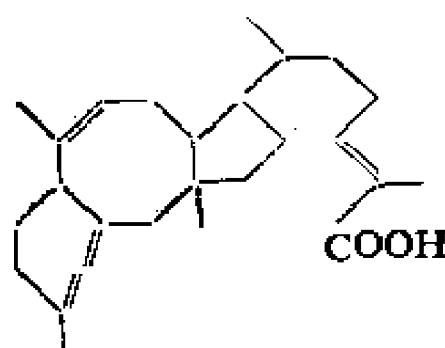
13.52　二萜　Diterpenes

由牻牛儿基牻牛儿基焦磷酸生成的物质，是牻牛儿基焦磷酸的C_{20}类似物。含四个异戊二烯单位，符合异戊二烯规则。

13.53　二倍半萜　Sesterterpenes

由牻牛儿基法呢基焦矿酸生成的物质，是牻牛儿基焦磷酸的C_{25}类似物，含五个异戊二烯单位，符合异戊二烯规则。

实例：二倍半萜是罕见的萜类化合物，已知存在两个环状碳架。多数代表物具有蛇波烷（ophiobolane）碳架。例如介壳虫蜡。



介壳虫蜡

图13.53　一种二倍半萜化合物

13.54 三萜 Triterpenes

由法呢基法呢基焦磷酸生成的物质，是牻牛儿基焦磷酸的C_{30}类似物，含六个异戊二烯单位，符合异戊二烯规则。

实例：这些物质是高熔点固体，通常从植物蜡和树的心材部分分离获得。它们的生物合成特点是碳阳离子重排反应。从β-香树素到无羁萜即属此种重排（下图）。这一转换包括不少于七次1,2-烷基和1,2-氢负离子同步迁移。所有这些迁移都是沿三萜骨架反式立体专一地进行。这类立体专一性迁移在萜类化学中经常遇到。令人惊奇的是这一转换不仅在无羁萜的生物合成中发生，而且在玻璃试管内简单地用酸处理即可实现。

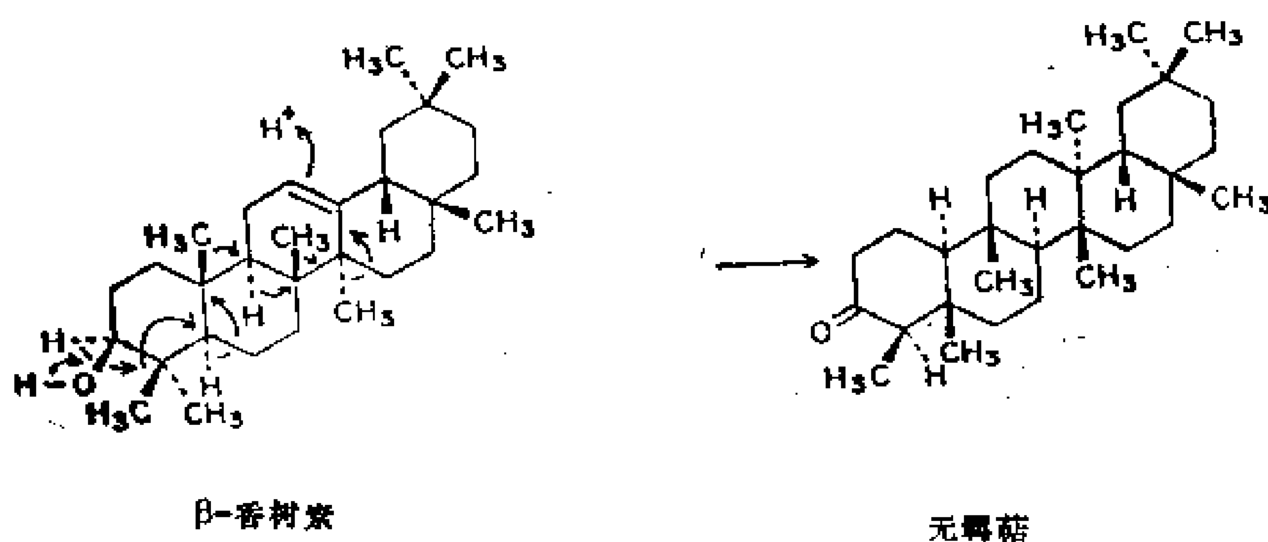


图13.54 萜的碳阳离子重排，其中每次1,2-迁移均为反式立体专一反应

13.55 角鲨烯 Squalene

对称的C_{30}六烯，由两个法呢基单位头-头偶联而成。这种物质是甾族化合物生物合成的关键性中间体（见图13.56和13.60）。

13.56 角鲨烯的生物合成 Squalene Biosynthesis

两个法呢基单位发生不常见的头-头偶联，经由环丙基中间体前角鲨烯焦磷酸（下图）。这个新生的中间体随后通过一个环

丙基代甲基碳阳离子重排成角鲨烯。此碳阳离子在一个高度立体专一性还原反应后淬火。

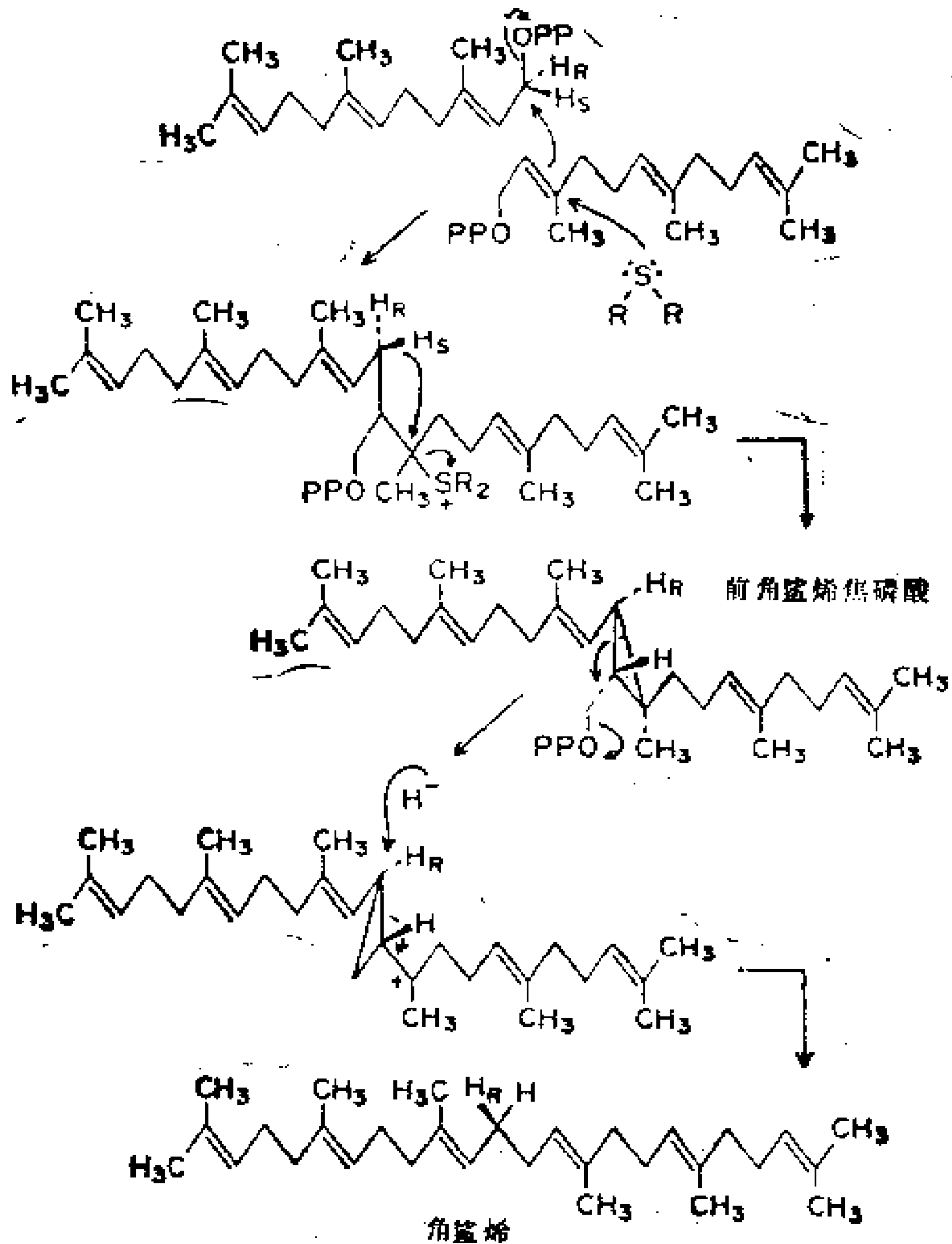


图13.56 角鲨烯经前角鲨烯中间体生物合成机理和萜单位头—头偶联机理

13.57 类胡萝卜素 Carotenoids

由两个牻牛儿基牻牛儿基焦磷酸单位头-头偶联生成的一族C_{40}对称多烯。

实例：β-胡萝卜素是类胡萝卜素中最著名的成员。它是动植物体内普遍存在的天然产物，并且是维生素A的最重要的前体（见图13.58）。

13.58 维生素A_1 Vitamin A_1

又称视黄醇。由β-胡萝卜素经对称性氧化、中心双键断裂生成的C_{20}多烯醇（下图）。维生素A_1的醛衍生物（视黄醛）在视化学中起着主要作用。其11-顺式异构体经Shiff碱和视蛋白结合，形成的色素视紫红（质）是眼中首要光敏物。

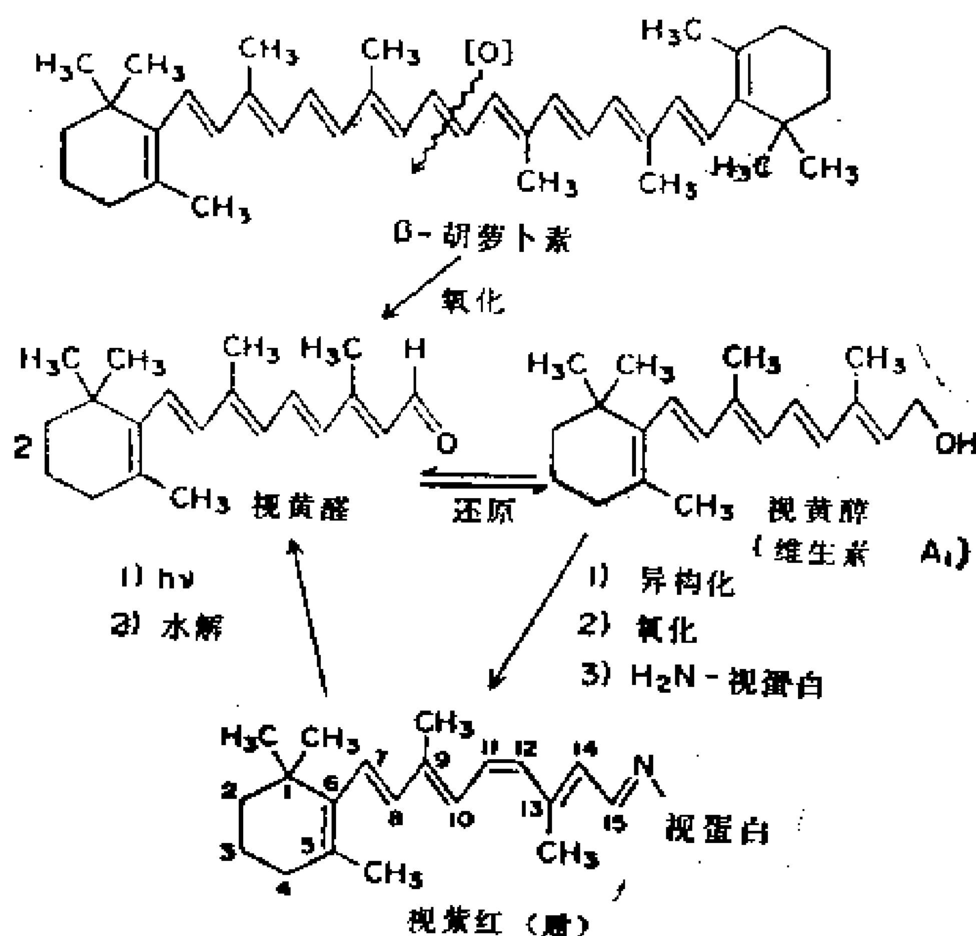
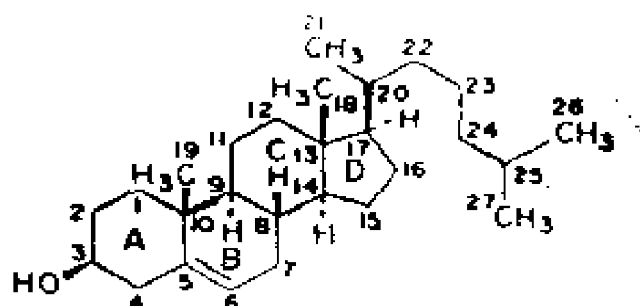


图13.58 由β-胡萝卜素生物合成可见色素

13.59 甾族化合物 Steroids

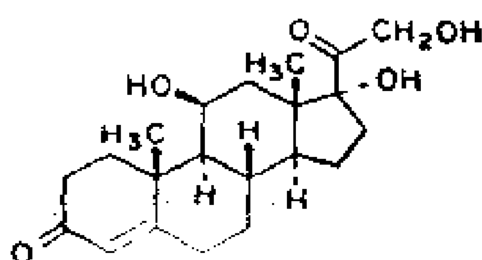
源于希腊文 *Stereos*，意即固体。含 1,2-环戊烷多氢菲碳架的一族C_{27}—C_{18}仲醇（下图）。动物甾醇的 D 环第17位碳上连有一个 C_8 类萜侧链。植物甾醇在同一侧链的第24位碳上增加一个或两个碳原子。动物和植物甾族化合物的侧链可部分或完全降解。A、B 环之间，C、D 环之间有一个甲基，称之为角甲基（即在第10、17位碳上）。带有角甲基的环戊烷多氢菲称为“甾”，其中 巛表示三个侧链，田字表示四个环，甾族化合物以此得名。

实例：胆甾醇（下图 *a*）是人体内最富有的甾族化合物，一个体重180磅（约82公斤）的人，体内约含240克胆甾醇。β-谷甾醇（图 13.19）是最普通的植物甾醇之一。皮质（甾）醇（下图 *b*）是第17位碳上的侧链降为两个碳原子的甾族化合物（见§13.62）。



（β- 式：基团向上；α- 式：基团向下）

(*a*)



(*a*) 第17位碳上连有C_8侧链的甾环 (*b*) 侧链降为两个碳原子

图13.59 甾族化合物

13.60 甾族化合物的生物合成 Steroid Biosynthesis

甾族化合物的全生物合成过程从乙酰辅酶A开始，经甲羟戊酸并转变为角鲨烯，而后合成羊毛甾醇。整个甾环的形成从碳阳离子环化开始，接着发生一系列的1,2-氢负离子和甲基迁

13.61 激素 Hormone

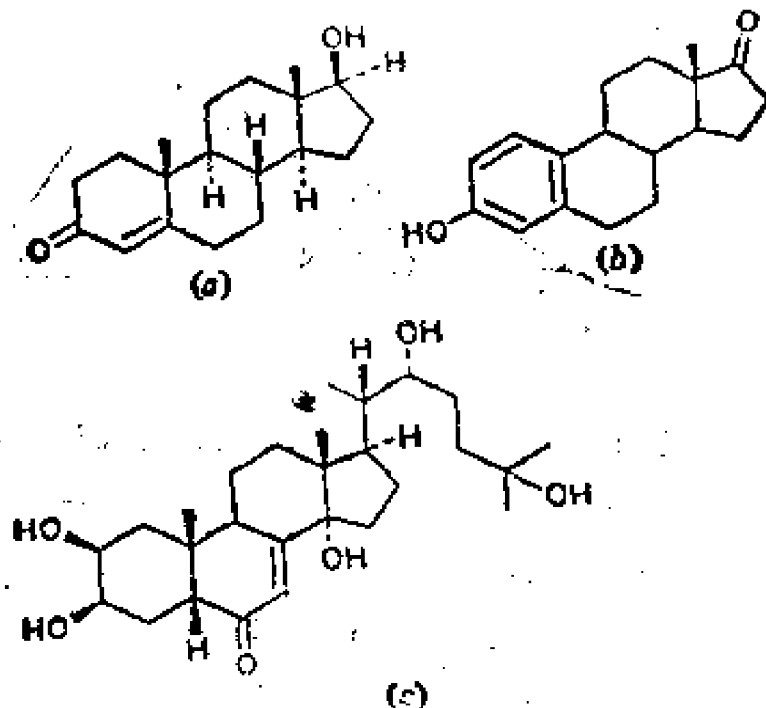
源于希腊文*Hormōn*，意即刺激。由特殊腺体或组织产生并释放进入血液，后来被机体细胞吸收的任何一种物质。激素进入细胞起到调节细胞化学的作用。

实例：激素可以起几种生化作用，可以改变物质通过细胞膜的透性（见§13.24）或者活化特定基因导致合成某些蛋白质。

13.62 甾类激素 Steroid Hormones

起动物激素作用的一大类甾族化合物。

实例：肾上腺皮质激素（如皮质甾醇，见图13.59*b*）能调节高等动物细胞中无机盐平衡和钠存留。雄性激素和睾甾酮（下图 *a*）可调节第二性征发育和精细胞的成熟。雌性激素如雌甾酮（下图 *b*）可调节卵的发育、月经和保持怀孕。甾类激素对调节低等动物的生命过程具有战略意义。例如，昆虫蜕皮激素（下图 *c*）调节外壳脱落和幼虫变态为成虫。



(*a*) 睾甾酮 (*b*) 雌甾酮 (*c*) 蜕皮激素

图13.62 甾类激素

13.63 Homo- 高，同，加碳

用于化学命名的一种词头，表示已知结构增加一个骨架原子。也可表示甾族化合物加碳扩环。

实例：D-加碳睾甾酮，有一个碳原子插入睾甾酮的D环。

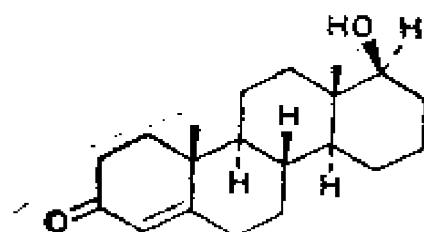


图13.63 一种加碳甾族化合物

13.64 Nor- 降，去甲，失碳

用于化学命名的一种词头，表示已知结构减少一个骨架原子。也可表示甾族化合物失碳缩环。

实例：19-去甲睾甾酮（下图），睾甾酮（图13.62）第10位碳上没有甲基。

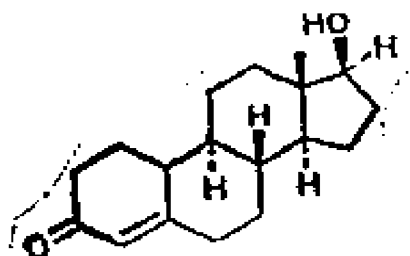


图13.64 一种19-去甲甾族化合物

13.65 Seco- 断，开环或裂

用于化学命名的一种词头，表示已知结构的环断裂产物。甾环断裂常用字头开环或裂表示（见§13.66）。

13.66 维生素 D_2 Vitamin D_2

又称钙化醇，与钙的运输和骨骼发育有关的三烯醇系列中

的一种维生素。儿童缺乏这种维生素，或者因为食物中缺乏，或者晒太阳不够，将会患软骨病，其特点是骨骼变形。维生素D_2先由植物甾醇（麦角甾醇）经 B 环光化断裂形成 9,10-断麦角甾醇，接着进行加热的1,7-σ迁移（下图)。在高等动物里，这些过程发生在皮肤或羽毛内。

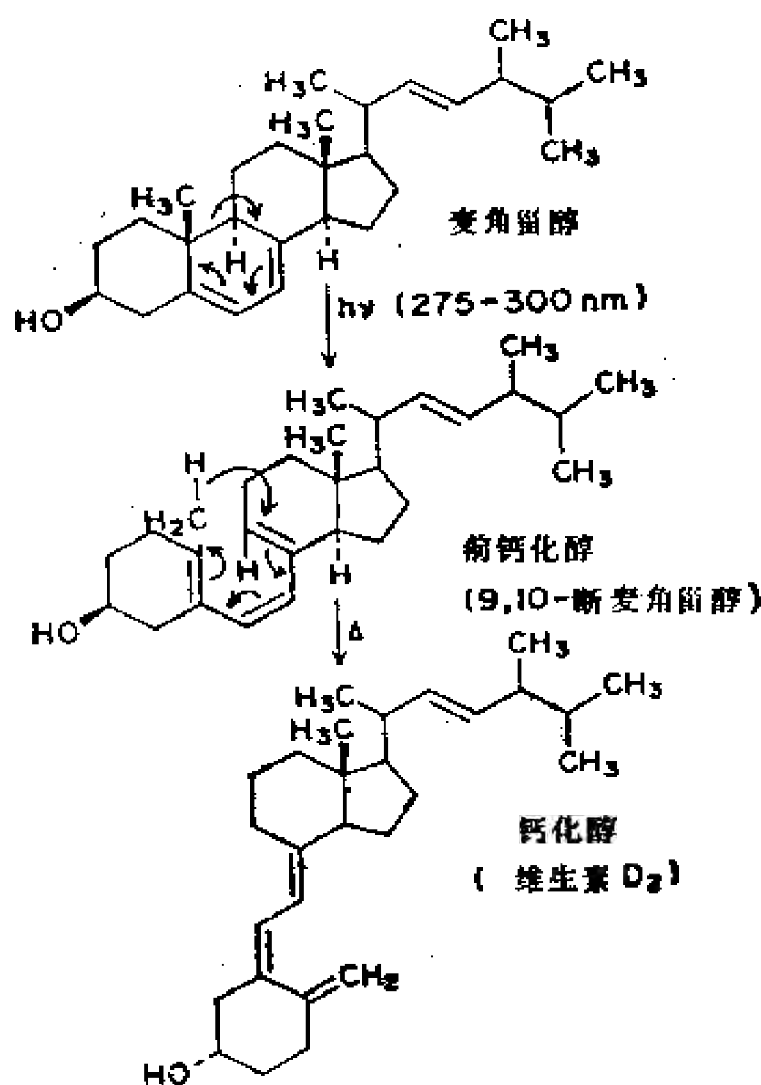


图13.66 维生素D_2的生物合成机理

13.67 维生素E Vitamin E

又称α-生育酚。由带有萜源饱和侧链的氢醌生成的环醚（下图）。其确切的生物化学作用尚未清楚，但对保养肌肉组织是必要的。肌肉营养障碍可能与缺乏这种维生素有关。

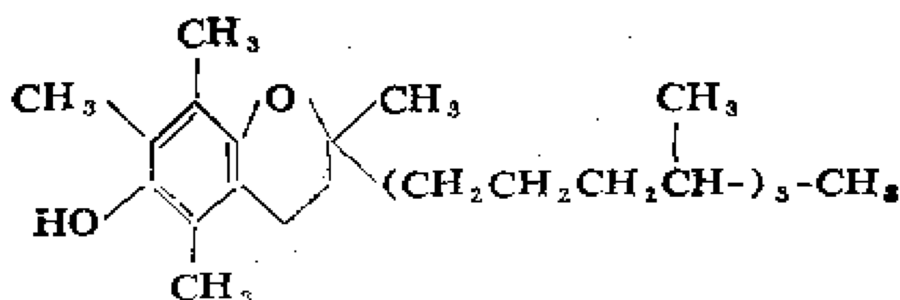


图13.67 维生素E

13.68 质体醌，PQ-n Plastoquinones

一族二甲基苯醌化合物，各成员的区别仅在于萜侧链中异戊二烯单位数目（*n*）不同（下图）。它们主要存在于植物的叶绿体中，与光合作用有关的氧化还原（电子传递）过程需要这种质体醌。

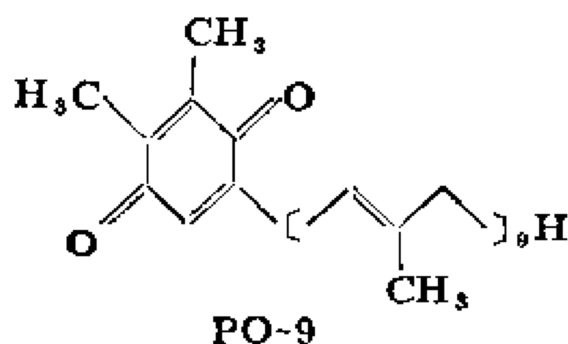


图13.68 质体醌-9

13.69 泛醌 Ubiquinones

又称辅酶Q-n。一族二甲氧基甲基苯醌化合物，各成员区别仅在于萜侧链中异戊二烯单位数目（*n*）不同（下图）。它们主要存在于动物的线粒体中，参与呼吸作用氧化还原电子传递。在光合微生物体内，代替高等植物的质体醌（§13.68）。

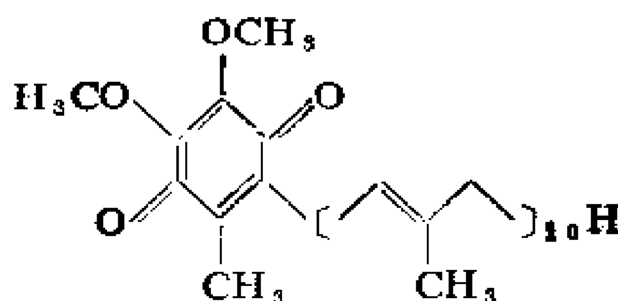


图13.69 辅酶 Q-10

13.70 甲基萘醌类，MK-n Menaquinones

一族甲基萘醌类化合物，各成员区别仅在于萜侧链内异戊二烯单位数目（*n*）不同（下图）。它们是由叶绿醌（一种植物醌）经侧链取代形成的。在高等动物体内，甲基萘醌类化合物是主要凝血因子。叶绿醌可能在光合磷酸化和氧化磷酸化过程中起着重要作用。前者存在于光合作用的ATP合成过程中，后者存在于呼吸过程中。

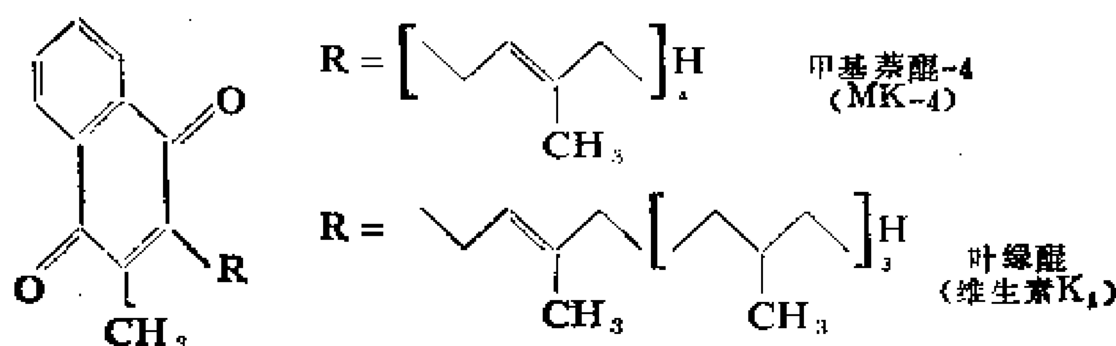


图13.70 甲基萘醌类和叶绿醌的特征侧链

13.71 生物碱 Alkaloids

源于希腊文 *eidos*，意即（碱性）类似物。一大组有机含氮碱，构成这一组的各类化合物其生源合成互不相关。虽然有相当数目的生物碱是通过氮原子并入多聚乙酰、莽草酸或类萜来源化合物的碳架形成的，但大多数生物碱是由氨基酸衍生而成的。它们主要存在于植物体内，少数几种是由动物和微生物分离获得的。生物碱的结构类型很多，以下各节仅介绍几种主

要类别。

13.72 儿茶酚胺类 Catecholamines

一族具β-苯基乙胺结构的简单生物碱，由苯丙氨酸衍生生成，其中包括重要的激素如肾上腺素和多巴胺（下图）。

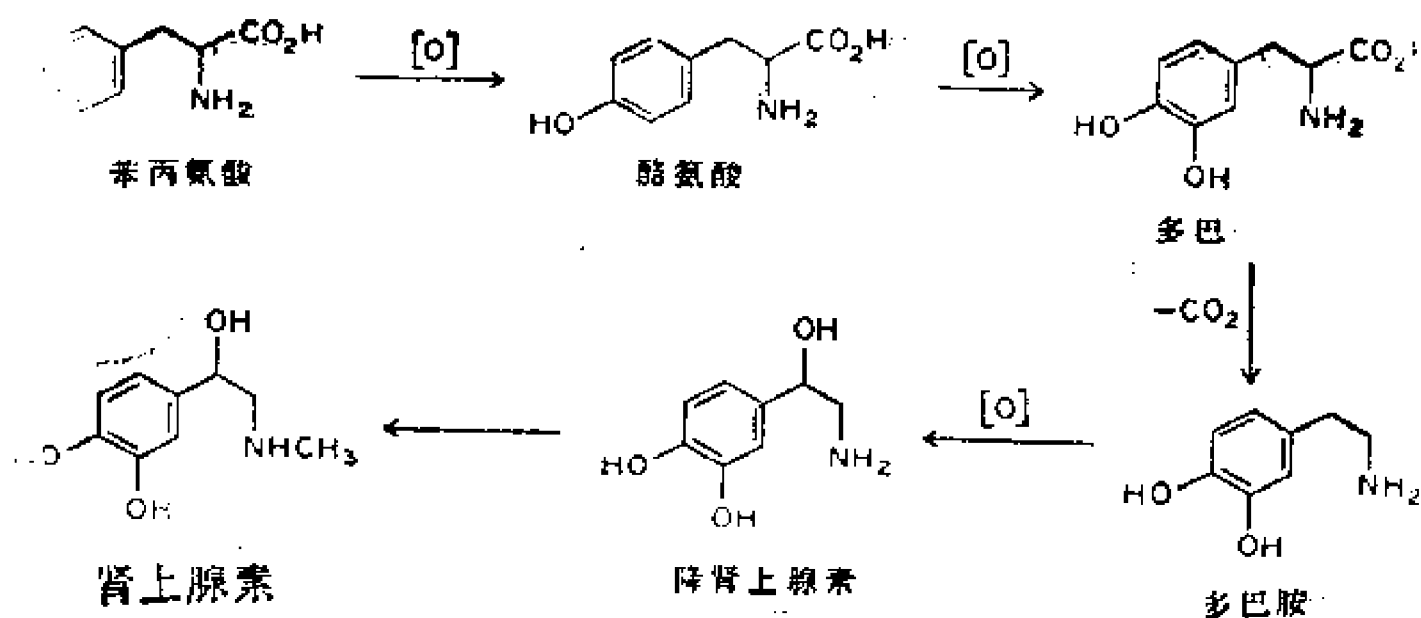


图13.72 由苯丙氨酸生物合成主要的儿茶酚胺类生物碱

13.73 吡啶生物碱 Pyridine Alkaloids

多种生源合成的一大类含吡啶环的生物碱。最著名的是烟

碱（下图），由正在生长的烟草根尖产生。

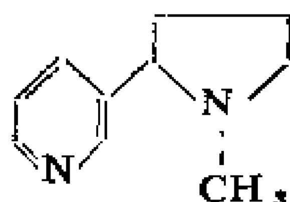
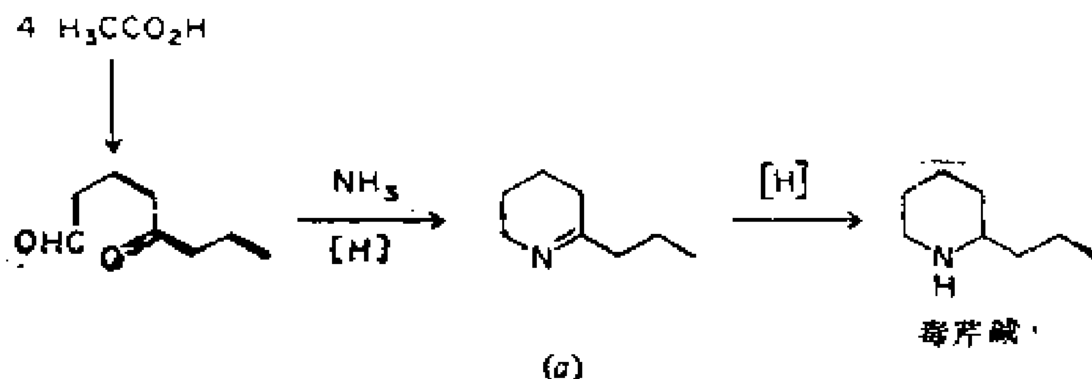


图13.73 烟碱

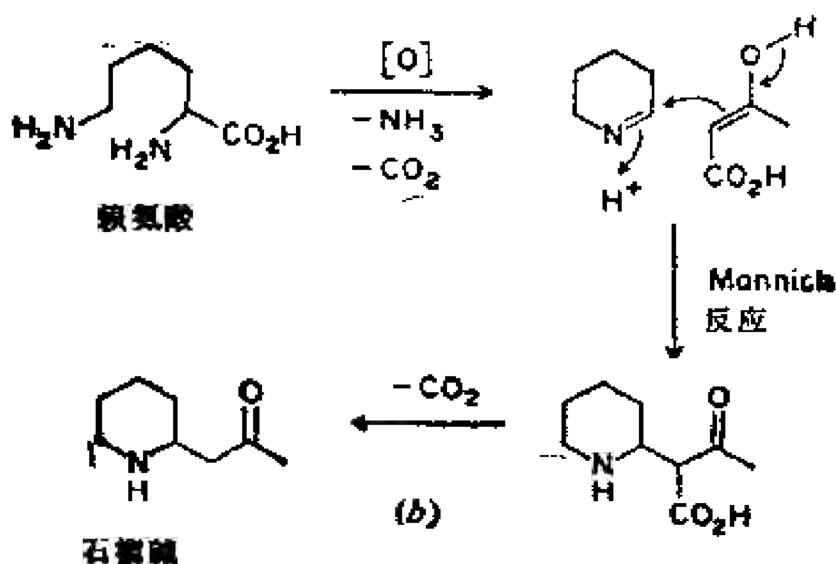
13.74 哌啶生物碱 Piperidine Alkaloids

多种生源合成的一类含哌啶环的生物碱。

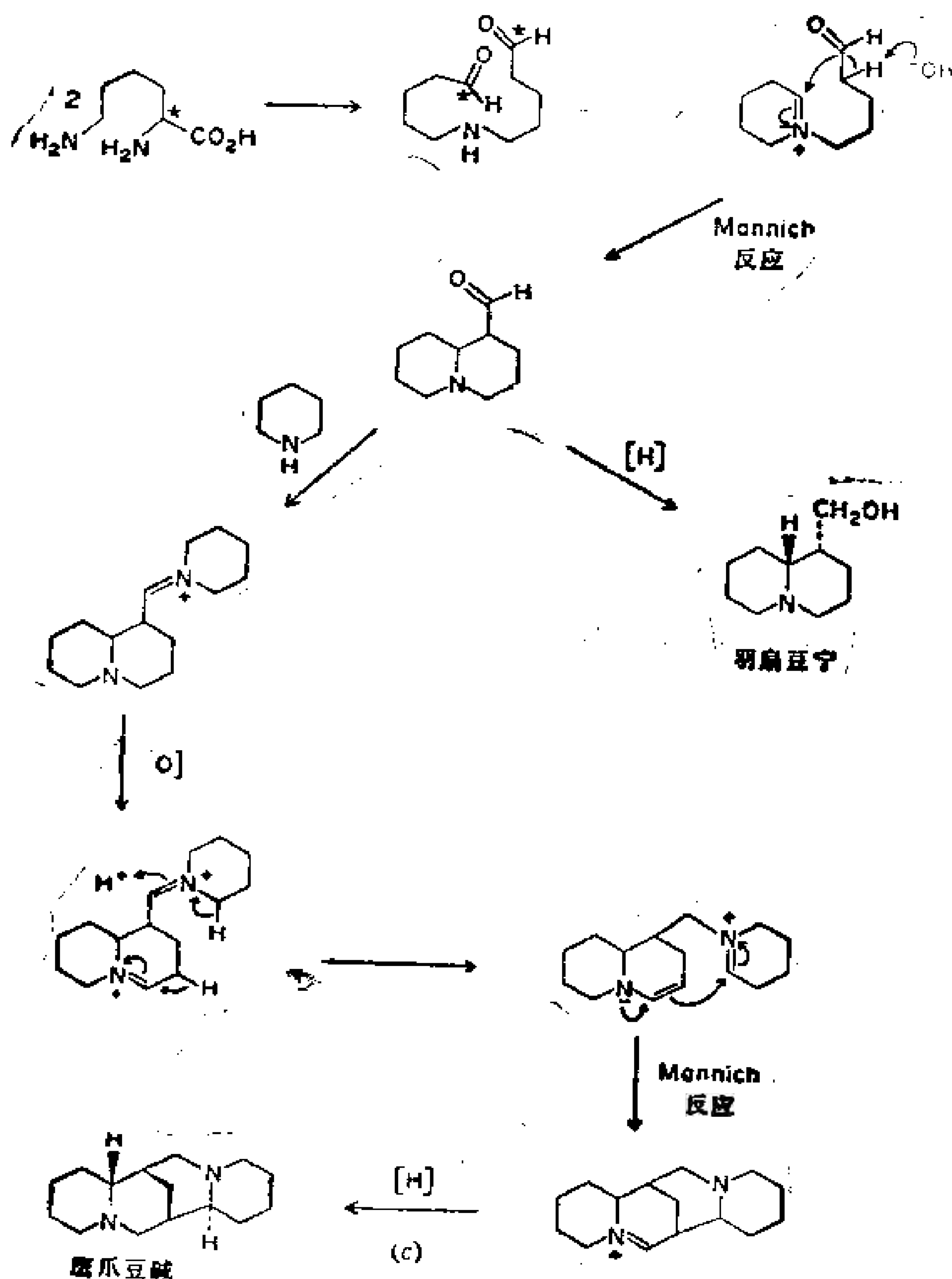
实例：由毒芹(伞形科)产生的生物碱—毒芹碱。将Socrates（苏格拉底，古希腊哲学家）毒死的便是这类生物碱中的一种。毒芹碱碳架完全由乙酸单位生成（下图 *a*）。与其类似的石榴碱则按更普遍的生物合成途径，即由赖氨酸生成（下图 *b*）。羽扇豆生物碱按类似方式经一系列 Mannich 反应由一个以上赖氨酸单位合成（下图 c）。



(*a*)



(*b*)



(a) 由多聚乙酰生成的生物碱 (b) 由赖氨酸和多聚乙酰生成的生物碱
(c) 由赖氨酸生成的生物碱

图13.74 哌啶生物碱的生物合成

13.75 托烷生物碱 Tropane Alkaloids

由乌氨酸生成的一大族8-氮杂双环〔3.2.1〕辛烷生物碱（下图）。方式类似于由赖氨酸生物合成哌啶生物碱（§13.74）。最有名的是柯卡因（古柯碱）。

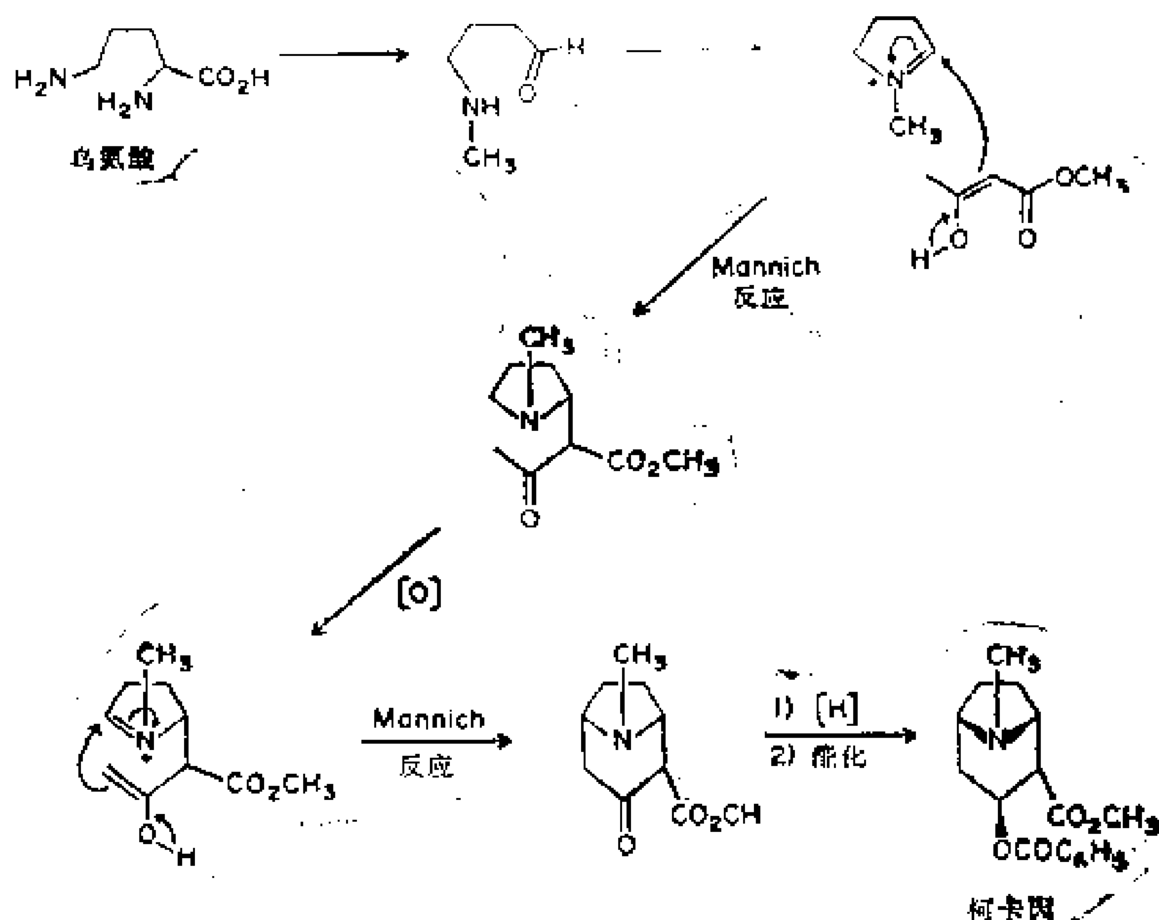


图13.75 由乌氨酸和多聚乙酰（乙酰乙酸酯）生物合成托烷碱

13.76 石蒜生物碱 Amaryllidaceae Alkaloids, Daffodil Alkaloids

由苯丙氨酸和酪氨酸经前体降孤挺花定 $C_6—C_1—N—C_2—C_6$ 的酚偶联（§13.34）生成的一族生物碱（下图）。

实例：本族生物碱为应用酚偶联概念确定天然产物结构提供了一个最好的实例。本族生物碱可分为三个亚族，它们的区

别在于酚偶联一步，降孤挺花定酚环上成键位置不同（下图中用虚箭头表示）。

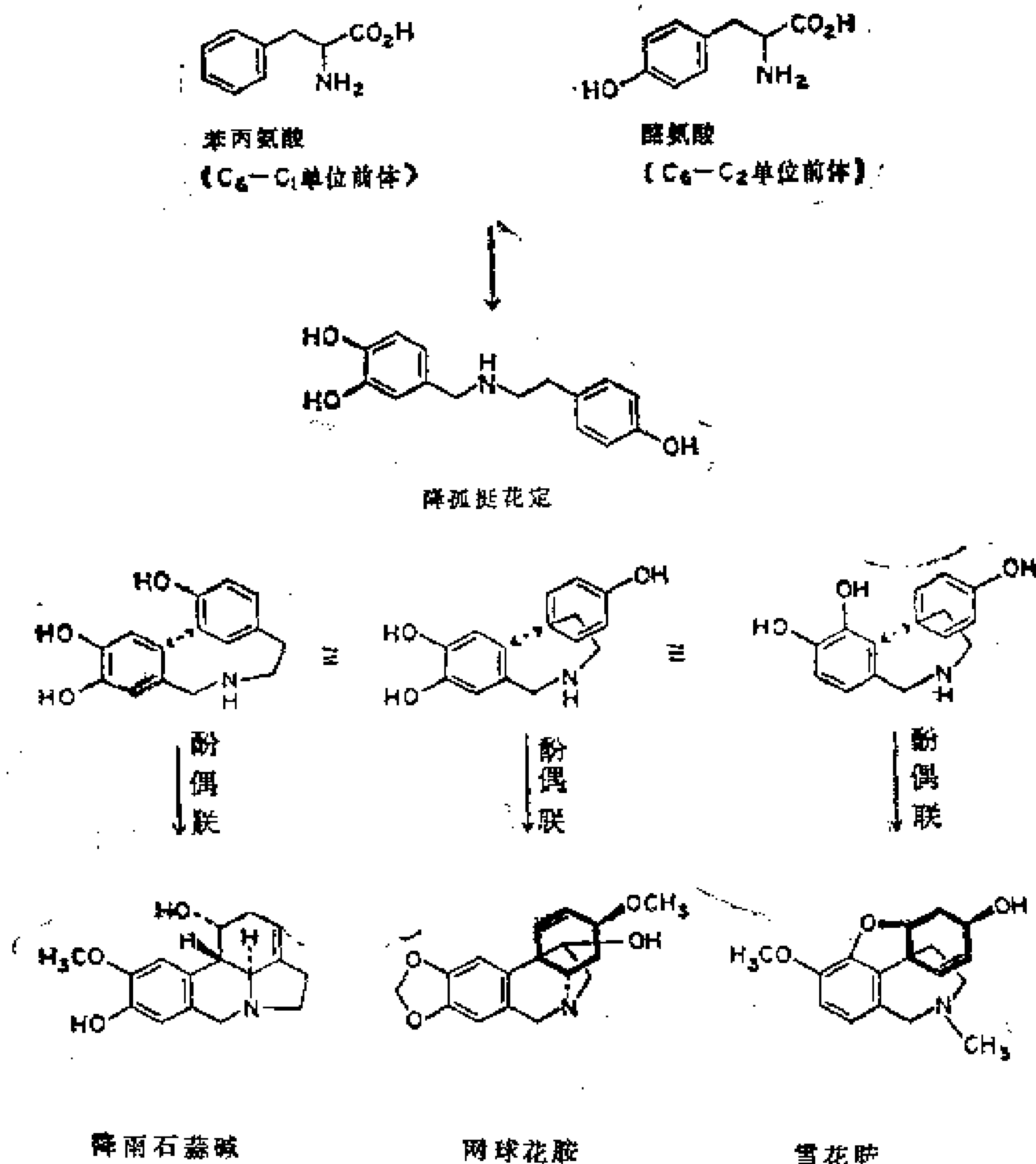


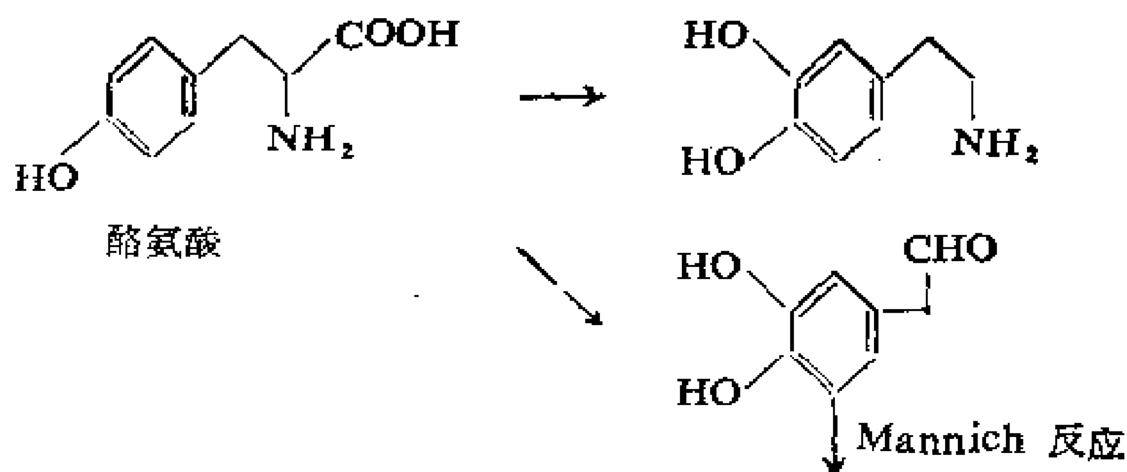
图13.76 石蒜生物碱生物合成中的降孤挺花定酚偶联

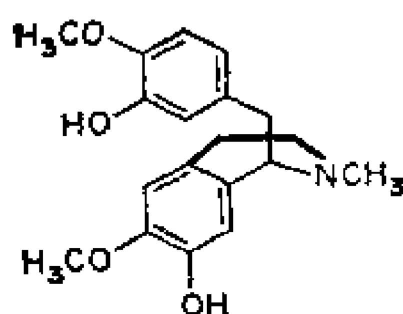
13.77 异喹啉生物碱 Isoquinoline Alkaloids

含苄基四氢异喹啉碳架的一大族生物碱。其生物合成从赖

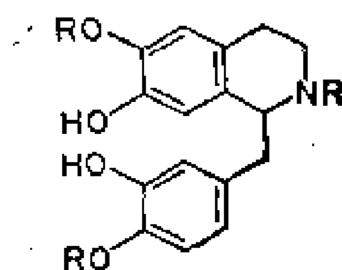
氨酸开始，经前体全去甲劳丹碱 $C_6—C_2—N—C_2—C_6$（下图）酚偶联而成。

实例：有名的鸦片罂粟碱（蒂巴因、可待因和吗啡）属于这一族生物碱。





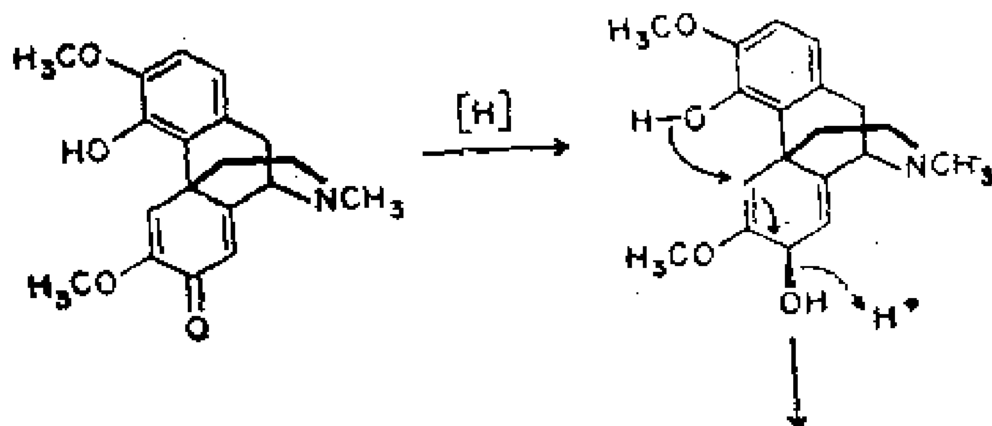
≅



酚偶联

R = H，全去甲劳丹碱

R = CH_3，网脉（香荔枝）碱



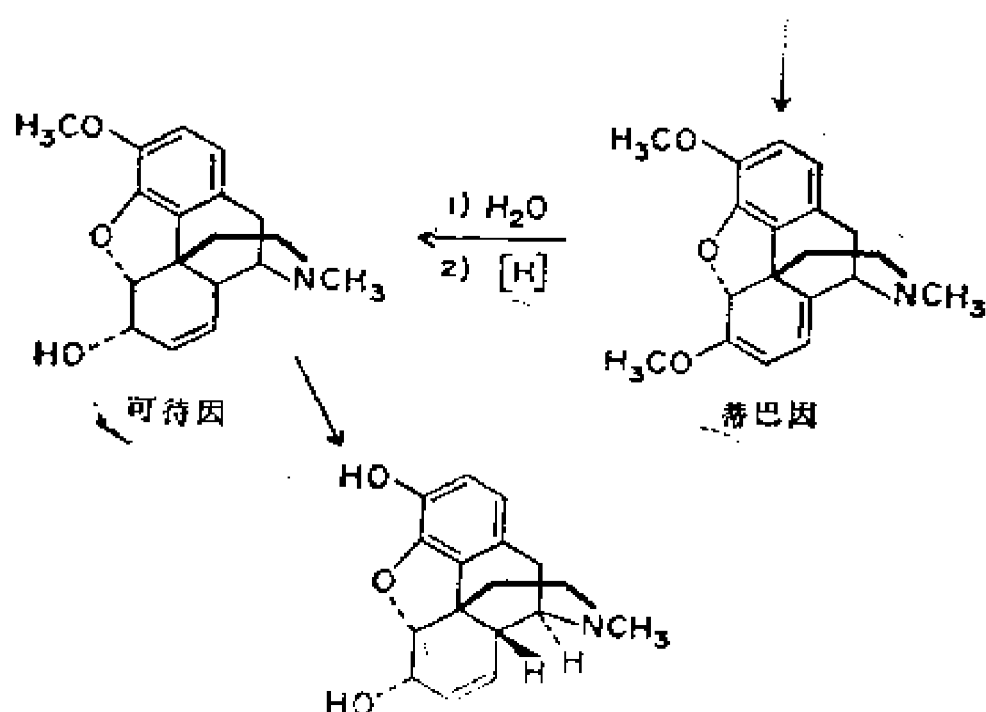


图13.77 吗啡的生物合成机理

13.78 麦角生物碱 Ergot Alkaloids

由色氨酸和一个异戊二烯单位生成的吲哚生物碱(下图)。

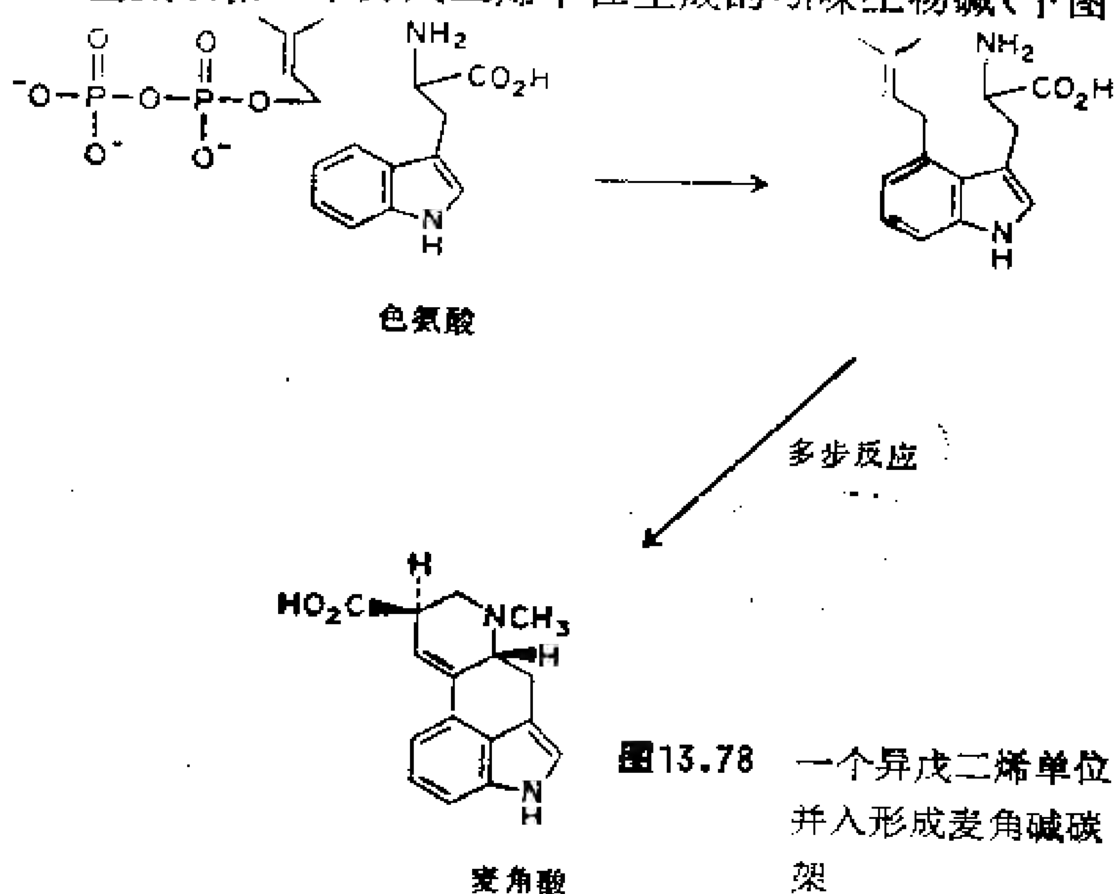


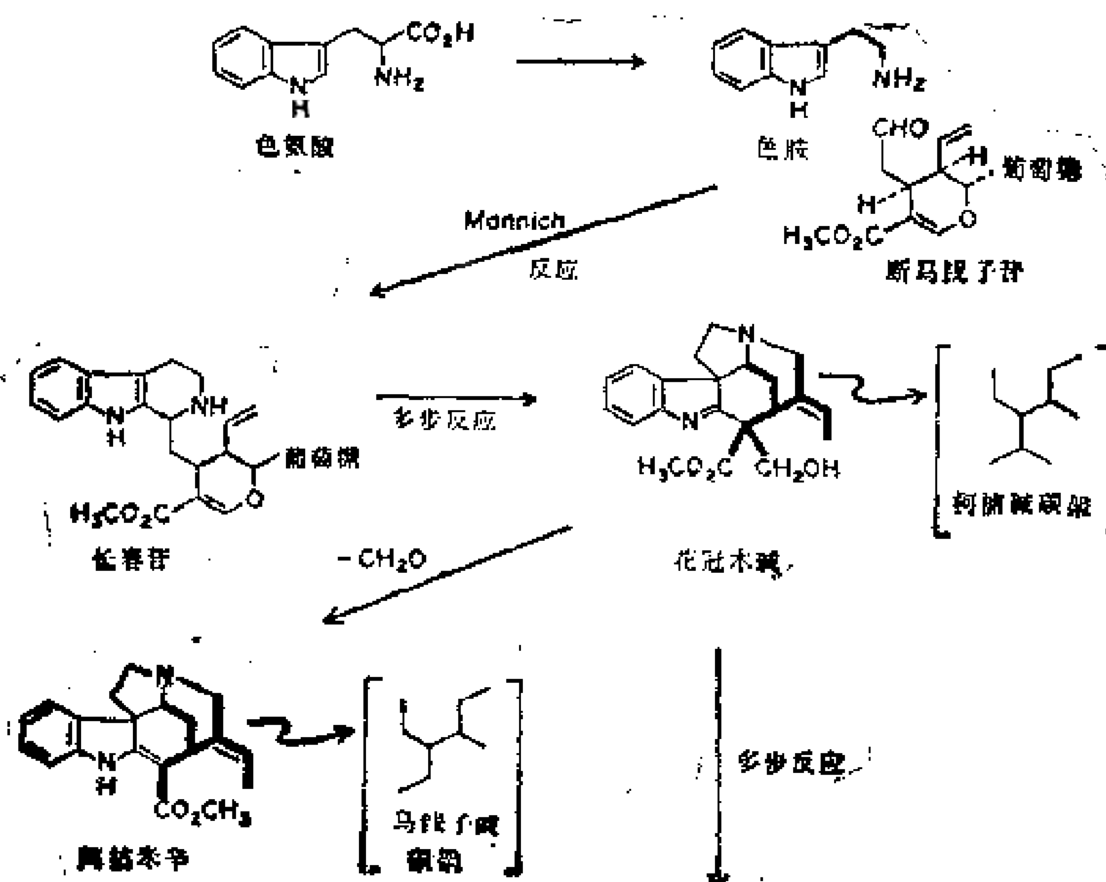
图13.78 一个异戊二烯单位并入形成麦角碱碳架

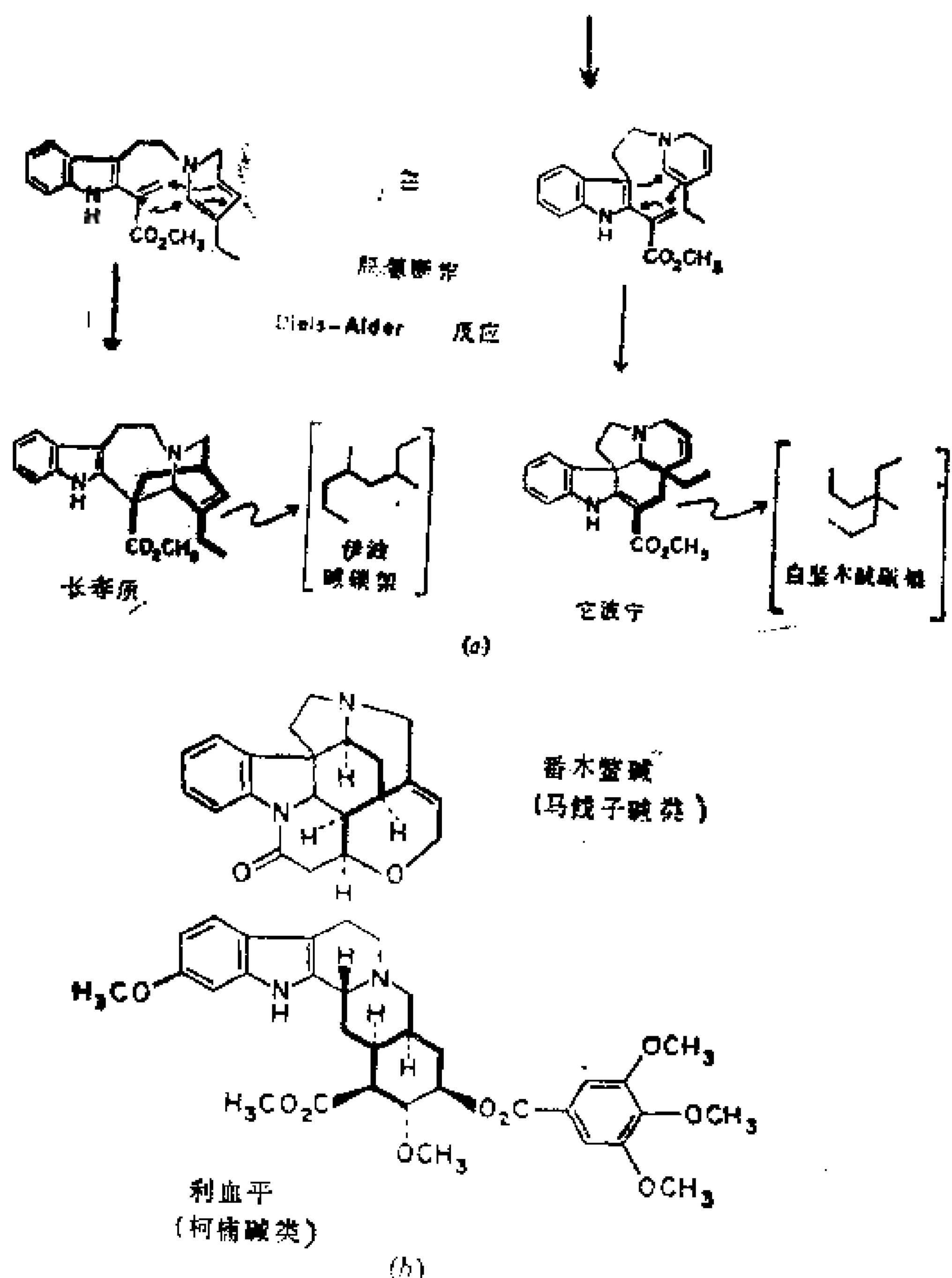
实例：最有名的强效致幻剂麦角酸，由麦角真菌产生。

13.79 单萜吲哚生物碱 Monoterpene Indole Alkaloids

由色氨酸经色胺和类单萜断马钱子苷（Secologanin）生成的一大族复杂的吲哚生物碱（下图）。有三个主要分支：柯楠—马钱子碱、白坚木碱和伊波碱。任何一种吲哚生物碱将分属这三个分支之一。其中的两个分支通过碎裂为乙烯吲哚二氢吡啶（又叫脱氢断定 dehydrosecodine），接着发生 Diels-Alder 反应而成为独立分支。

实例：本族含具有极强生理活性的生物碱，如有毒的马钱子碱、被南美印地安人用作箭毒的葫芦-箭毒碱和第一个镇静药物东印地安碱，即利血平。





(a) 主要生物碱的生物合成 (b) 含非色胺碳架且具生理活性的生物碱

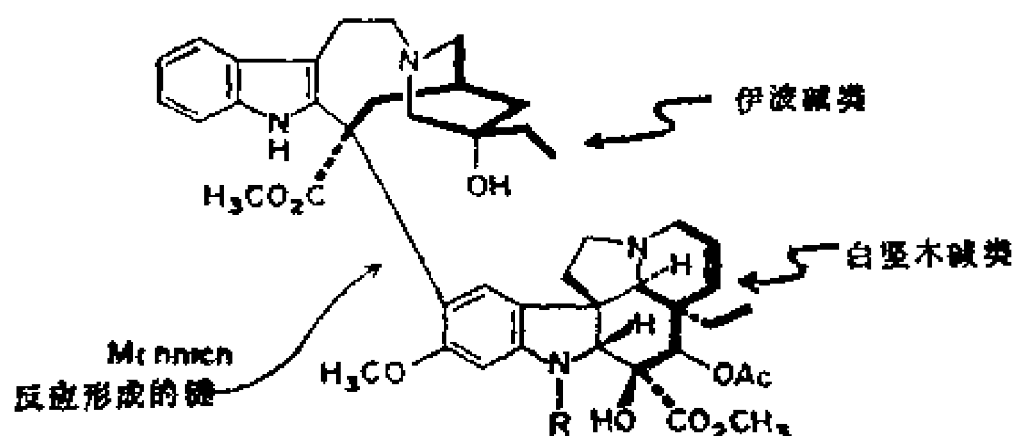
图13.79 单萜吲哚生物碱

13.80 二聚单萜吲哚生物碱 Dimeric Monoterpene Indole Alkaloids

这些生物碱的结构极其复杂，常常由一个单体的类萜部分

和另一个单体的芳基部分直接发生Mannich反应生成。

实例：两种最有效的抗白血病药物，长春碱和长春新碱。



$R=CH_3$，长春碱（VLB）

$R=CHO$，长春新碱（VCR）

图13.80 典型的含非色胺碳架的二聚单萜吲哚生物碱

13.81 吲哚碱源喹啉生物碱 Quinoline Alkaloids of Indole Alkaloid Origin

这组生物碱都含有一个共同的取代喹啉环，取代基是类萜，与吲哚生物碱中的骨架排列相同。

实例：这些生物碱喹啉环是由吲哚生物碱前体的吲哚部分氧化、重排而成（下图）。奎宁和喜树碱就是两个突出代表，前者是使用多年的治疗疟疾的药物，后者呈现出抗癌活性。

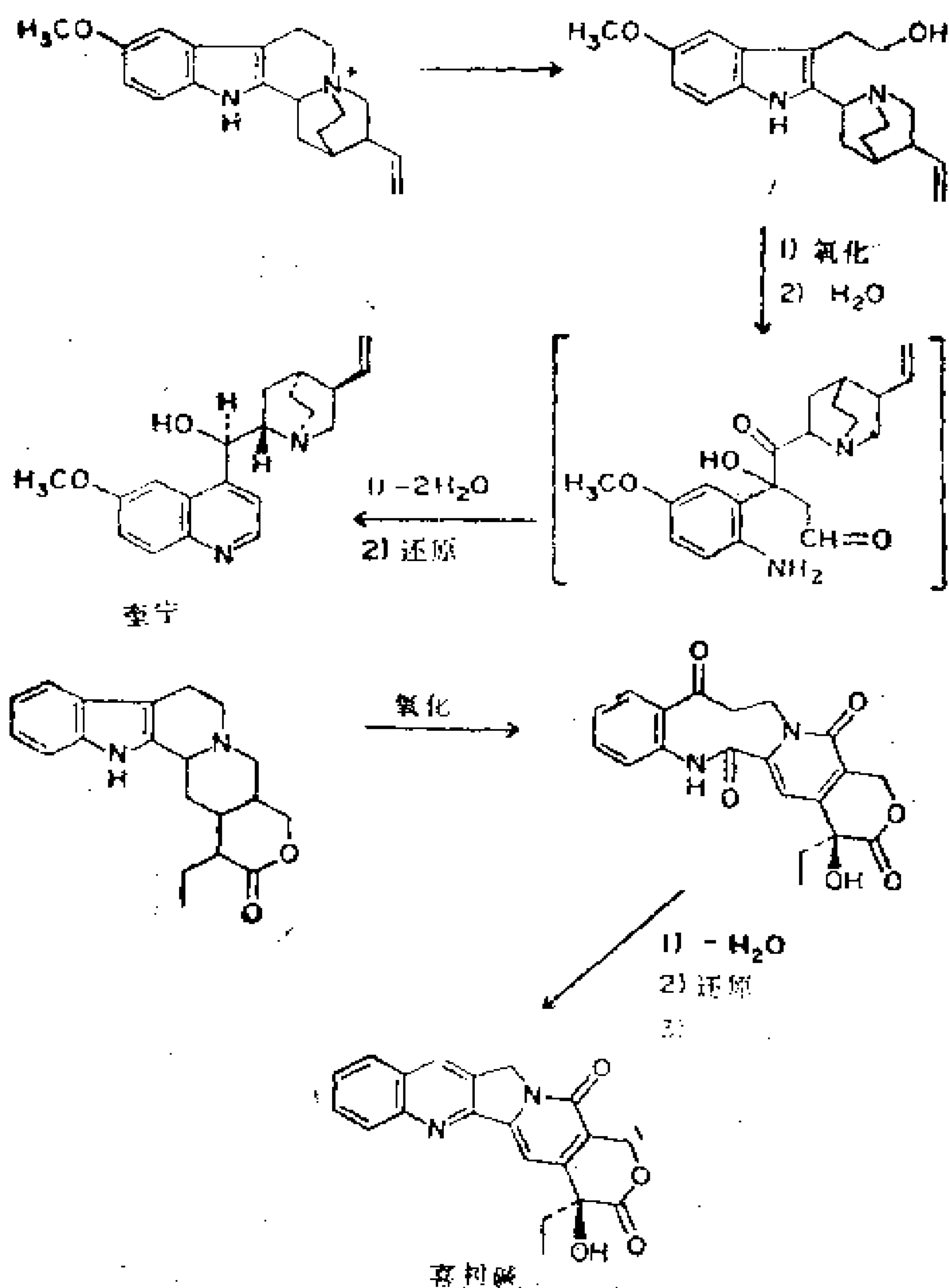
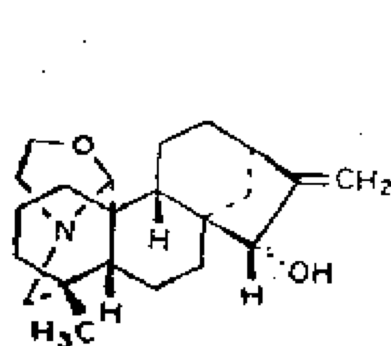


图13.81 吲哚碱源的喹啉生物碱

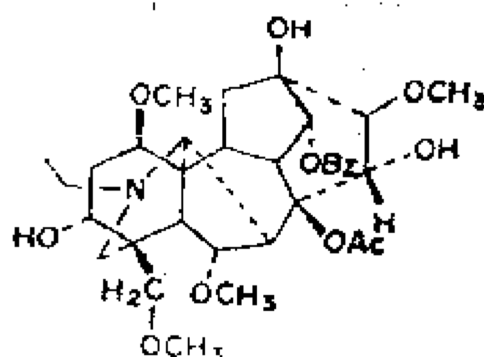
13.82 萜生物碱 Terpene Alkaoids

氨和简单胺并入已经形成的萜碳架而生成的一类生物碱。

实例：乙醇胺并入二萜骨架形成维钦碱。尽管乌头碱中的二萜骨架已发生重排和彻底羟基化，但仍属于这类生物碱，并用作印地安箭毒。



维钦碱



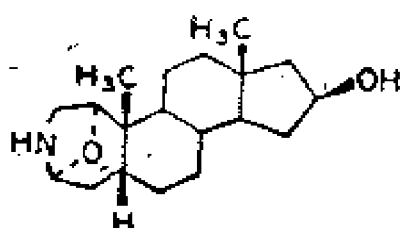
乌头碱

图13.82 萜生物碱

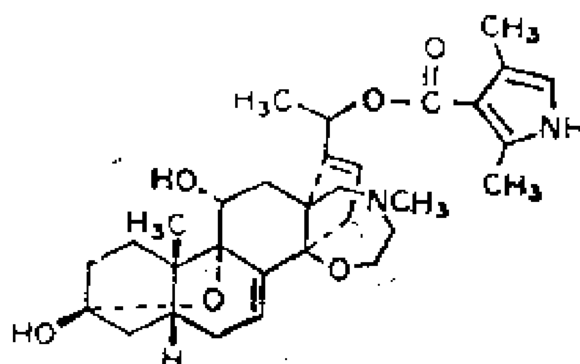
13.83 甾族生物碱 Steroid Alkaloids

氨和简单胺并入已经形成的甾体骨架而生成的一类生物碱。

实例：这些生物碱在动植物体都存在，由蝾螈皮肤分离出来的蝾螈碱和由南美树蛙皮肤分离出来的蛙毒素 (batrachotoxin) 都含有甾体碳架，蛙毒素是已知最毒的非蛋白毒素之一 (2μg可使小白鼠致死)，被哥伦比亚印地安人用作箭毒。



蝾螈碱



蛙毒素

图13.83 甾族生物碱

13.84 青霉素类 Penicillins

含有噻唑烷环与不稳定的β-内酰胺稠合结构的一族抗菌素。各种青霉素都含有同种环系，仅仅是酰基侧链结构不同。这种环系的生物合成细节尚未确知。但是，三肽可能是其最基本的前体。例如，青霉素-N由 L-α-氨基己二酸、L-半胱氨酸和L-缬氨酸生成的三肽为前体（下图）。

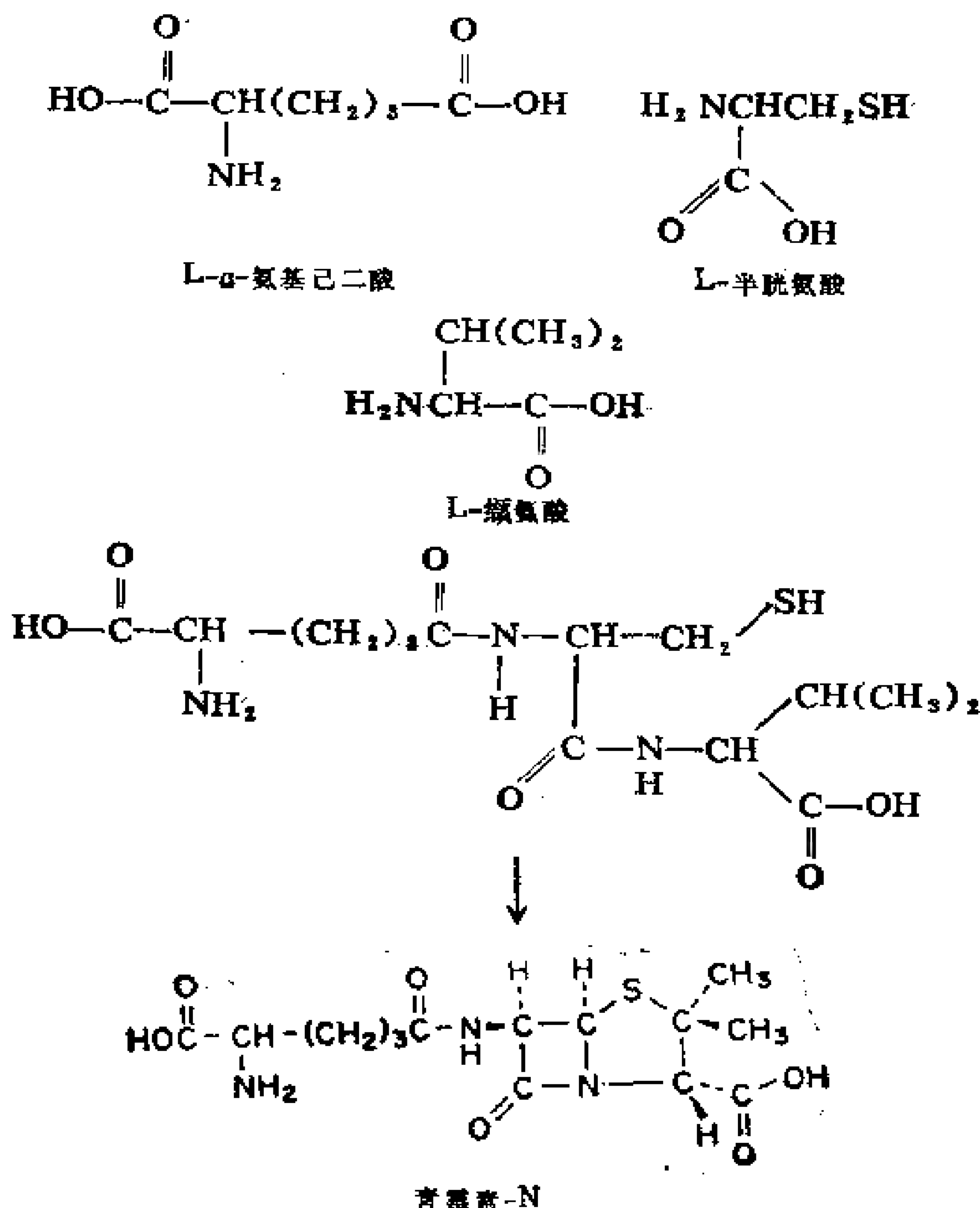


图13.84 青霉素的生物合成

13.85 头孢菌素 C Cephalosporin C

含有噻嗪环与不稳定的β-内酰胺稠合结构的一类广谱抗菌素中最有名的一员。不同的头孢菌素仅在酰基侧链结构上有区别。这些物质可能由相应的青霉素经青霉素亚砜重排生成（下图）。

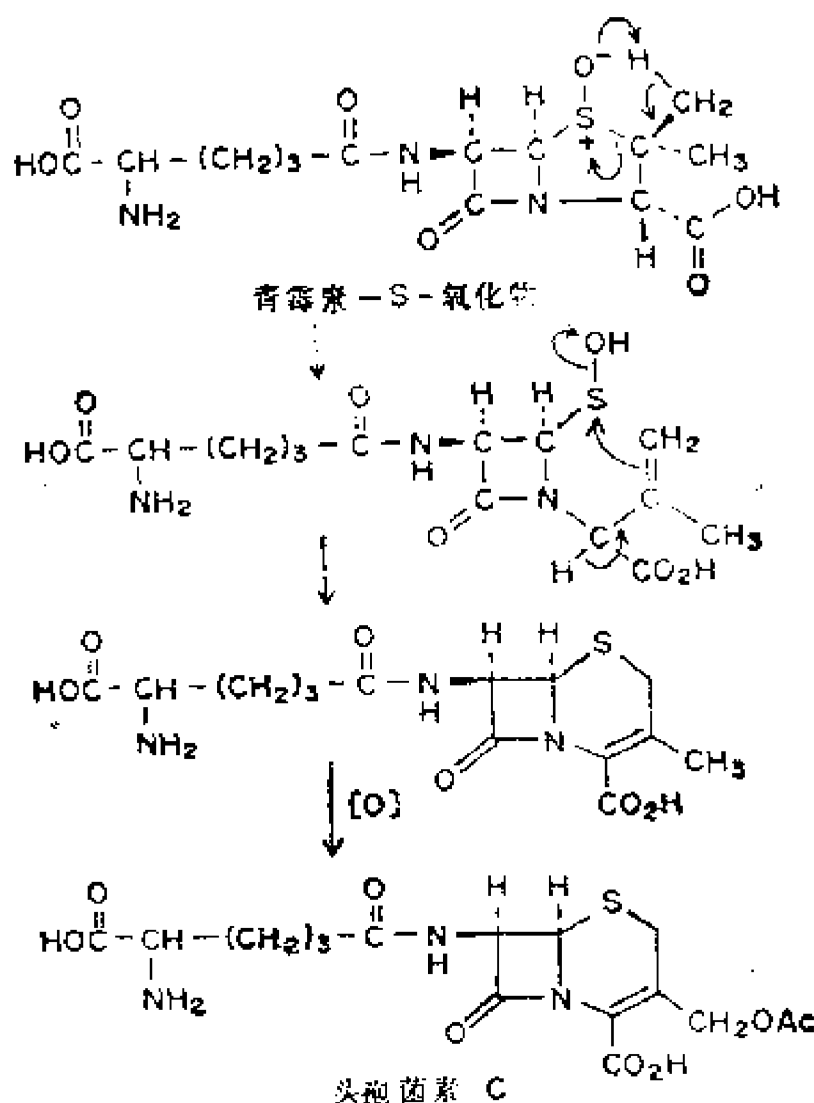
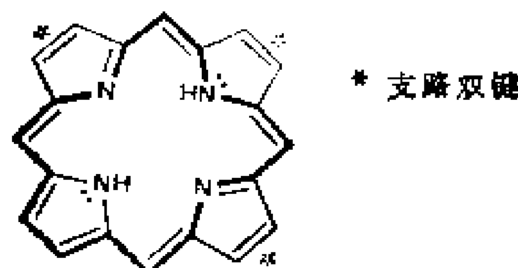


图13.85 青霉素生物合成转变为相应的头孢菌素骨架

13.86 卟啉类化合物 Porphyrins

一族在生物学上十分重要的含有金属键的大环分子。其基本骨架为17员环和18π 电子的芳香排列，并且并联三个支路烯

键。这些物质或与其密切相关的类似物在呼吸作用（血红素和细胞色素 C，§13.88）、光合作用（叶绿素，§13.91）和重要的生物合成如甲基转移（§13.11）中起着重要的作用。

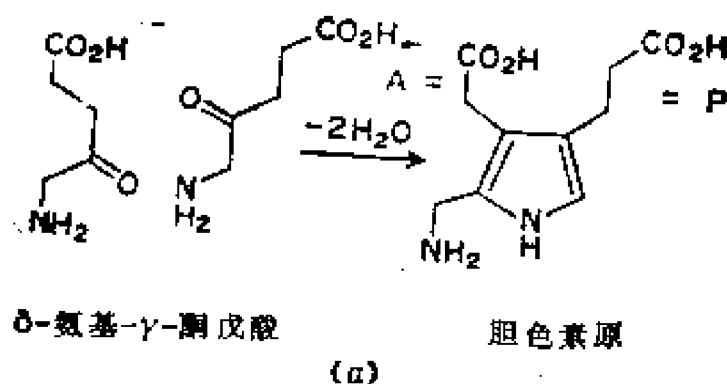


卟吩环

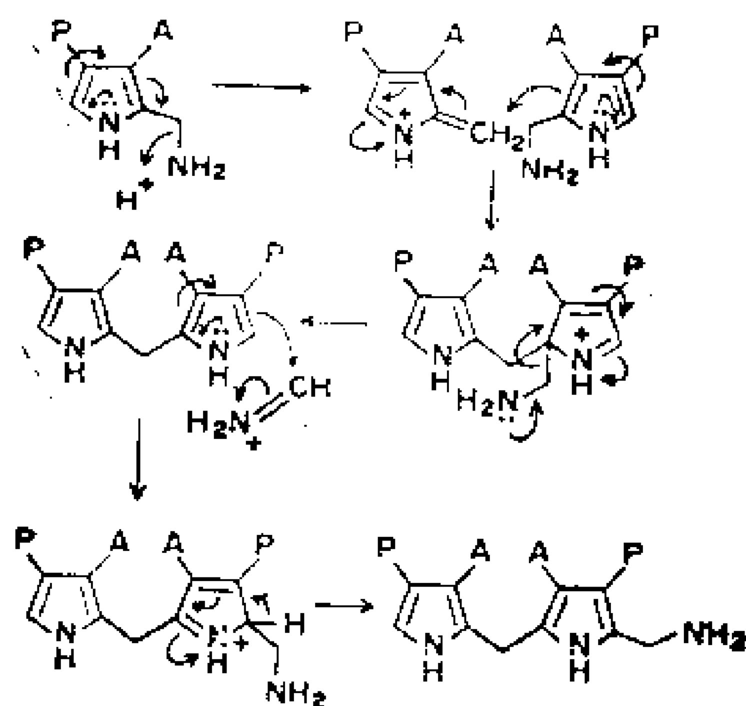
图13.86 芳香18π电子并入形成的卟吩环

13.87 卟啉的生物合成 Porphyrin Biosynthesis

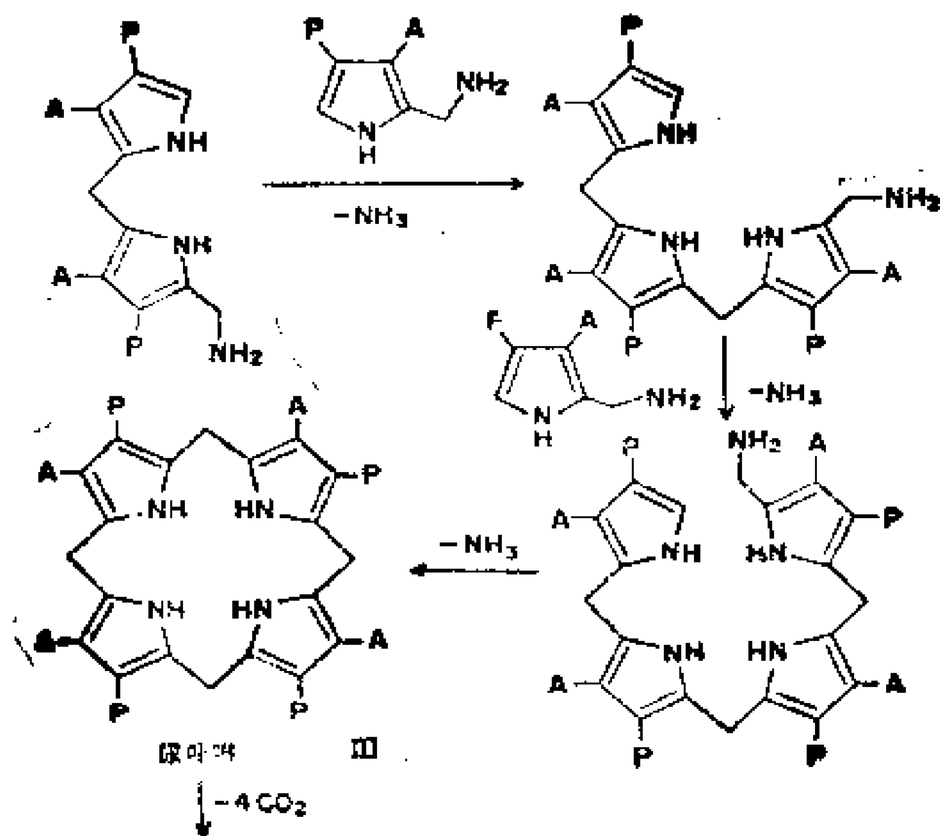
卟啉核由两分子 δ-氨基-γ-酮戊酸先行缩合成取代吡咯胆色素原(下图 *a*)。这个取代吡咯发生不常见的头-头偶联，接着氨甲“头”基迁移生成重排的二吡咯甲烷（下图 *b*）。两个以上胆色素原单位并入并且经 Mannich 反应环化生成卟啉骨架。随后，这个母体骨架上的取代基和氧化态按如下顺序进行修饰：尿卟啉原Ⅲ乙酸侧链脱羧生成粪卟啉原Ⅲ的甲基；两个不相邻丙酸侧链氧化脱羧生成原卟啉原Ⅸ（Protoporphyrinogen)的乙烯基；最后氧化成原卟啉Ⅸ。这个化合物是母体卟啉，由此经金属原子并入或侧链修饰可衍生为其它卟啉化合物。

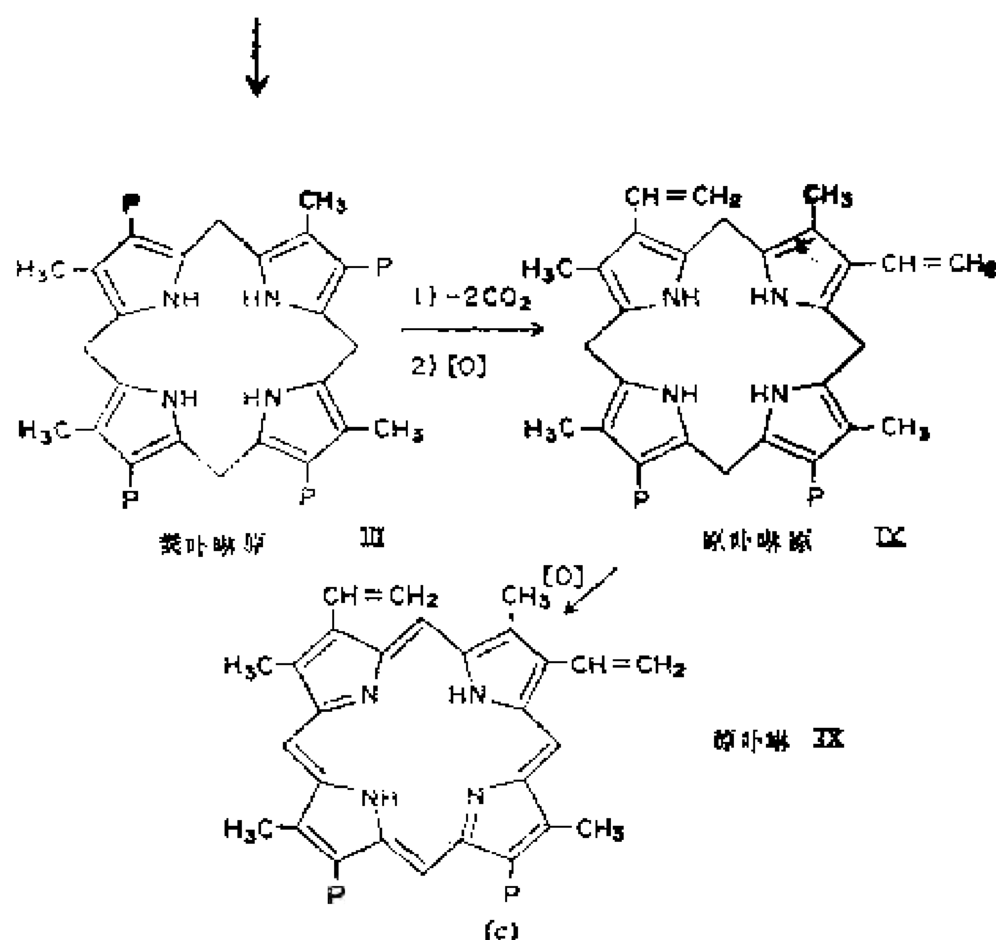


(*a*)



(b)





(*a*) 胆色素原的生物合成 (*b*) 二吡咯甲烷中间体生成过程中的重排

(*c*) 卟啉生物合成过程中的环化及环状中间体

图13.87 卟啉的生物合成

13.88 血红素 Heme

含有亚铁的原卟啉。

实例：这种卟啉是多种氧输送蛋白和氧化酶的辅助因子。在输送氧肌红蛋白中，通过丙酸侧链上氢原子与蛋白质以氢键松散结合。在电子传递酶细胞色素C中，血红素和蛋白进行共价结合，蛋白质的巯基加在血红素的乙烯侧链上。

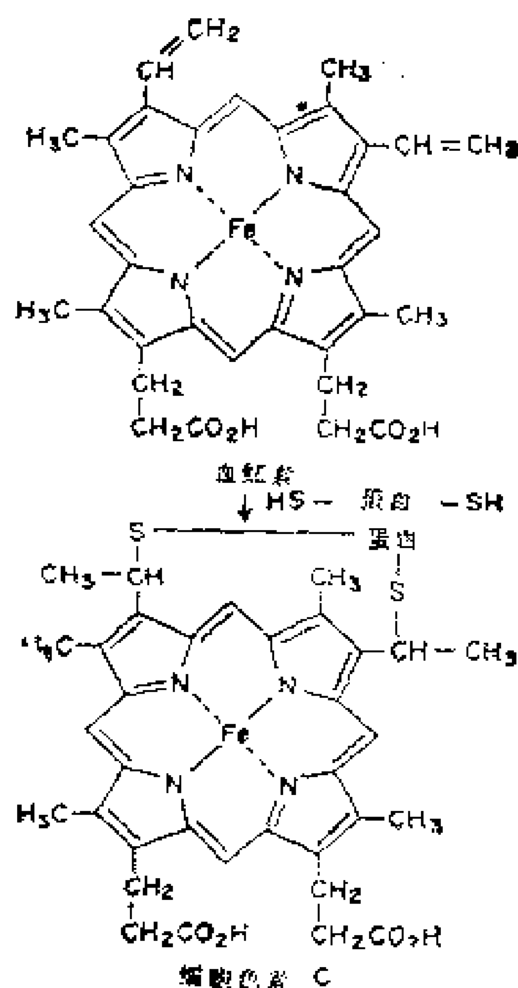


图13.88 血红素并入成细胞色素C

13.89 氧代卟啉* Oxophlorins

卟啉衍生物，其一个中位碳原子（图13.91*a* 中标 α、β、γ、δ）被氧化成羰基。

实例：这些物质可能是卟啉化合物氧化降解为胆色素的中间产物（见13.96）。

*暂拟此名。

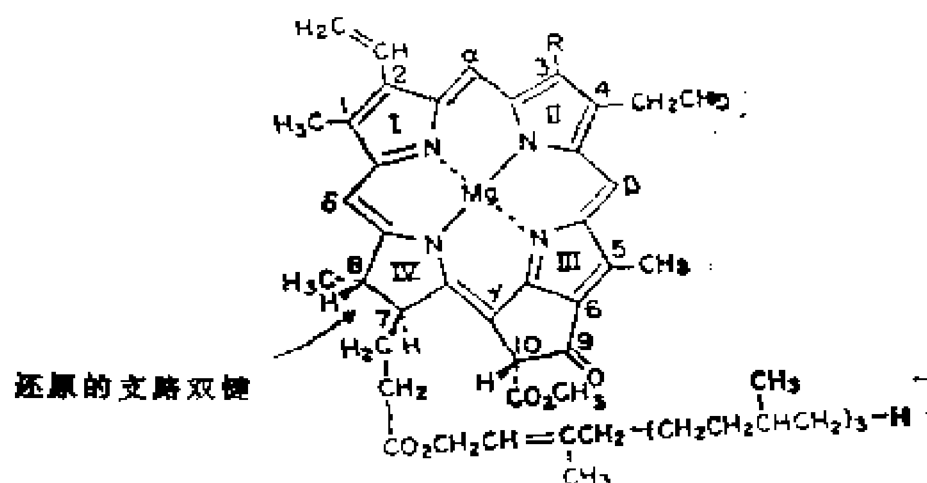
13.90 二氢卟吩 Chlorins

一个支路烯键被还原的卟吩衍生物。

实例：叶绿素分子内含有这种经过修饰的卟吩环（见§13.91）。

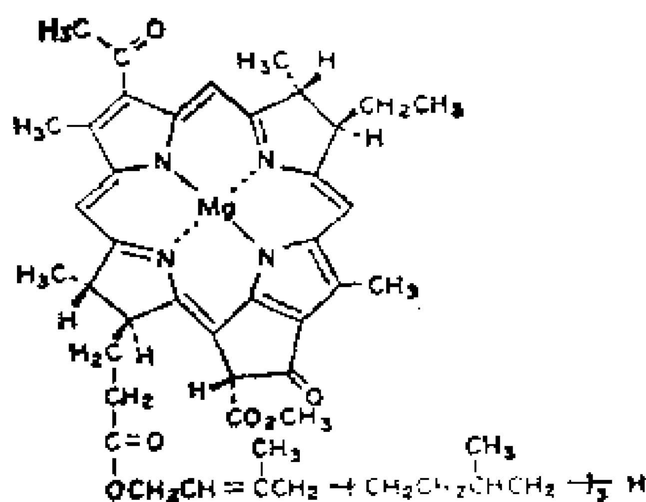
13.91 叶绿素 Chlorophylls

一族含镁的二氢卟吩类化合物，其中一个丙酸侧链和二氢卟吩环缩合成环戊酮环（下图*a*、*b*）。



R = CH_3，叶绿素 *a*　　R = CHO，叶绿素 *b*

(*a*)



细菌叶绿素 *a*

(b)

(*a*) 叶绿素 *a* 和叶绿素 *b* (*b*) 细菌叶绿素 *a*

图13.91 叶绿素的结构

实例：不同种类的叶绿素仅在2,3位上的取代基有区别(上图a)。细菌叶绿素中又有一个支路双键被还原（上图b）。失去镁离子的为脱镁叶绿素。叶绿素存在于植物的叶绿体中，并作为主要发色团积聚光能用于光合作用。在光合作用中，叶绿素具双重作用。多数叶绿素分子只是简单地积聚光能，称之为天线叶绿素。能量传递给少数特定的叶绿素分子，这种特定的叶绿素分子在高等植物中称之为P-700(因为它们能吸收700nm波长的光）。P-700 可能是两个叶绿素分子同一个水分子缔合生成的二聚体，它是一个积极参与将水氧化成氧的物种（见§13.92）。

13.92 光合作用 Photosynthesis

用光能氧化H_2X（植物中为H_2O，细菌中为H_2S及其它可氧化底物）成X_n（O_2或S_8），并且将二氧化碳还原成碳水化合物的复杂过程。光合作用产生NADH（细菌中）或NADPH（植物中）及初级产物ATP。随后，这些试剂又起到固定二氧化碳的作用。

13.93 可咯* Corroles

一种经过修饰的卟吩环，其中一个中位碳原子被挤出。

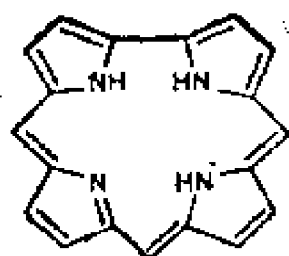


图13.93 可咯环

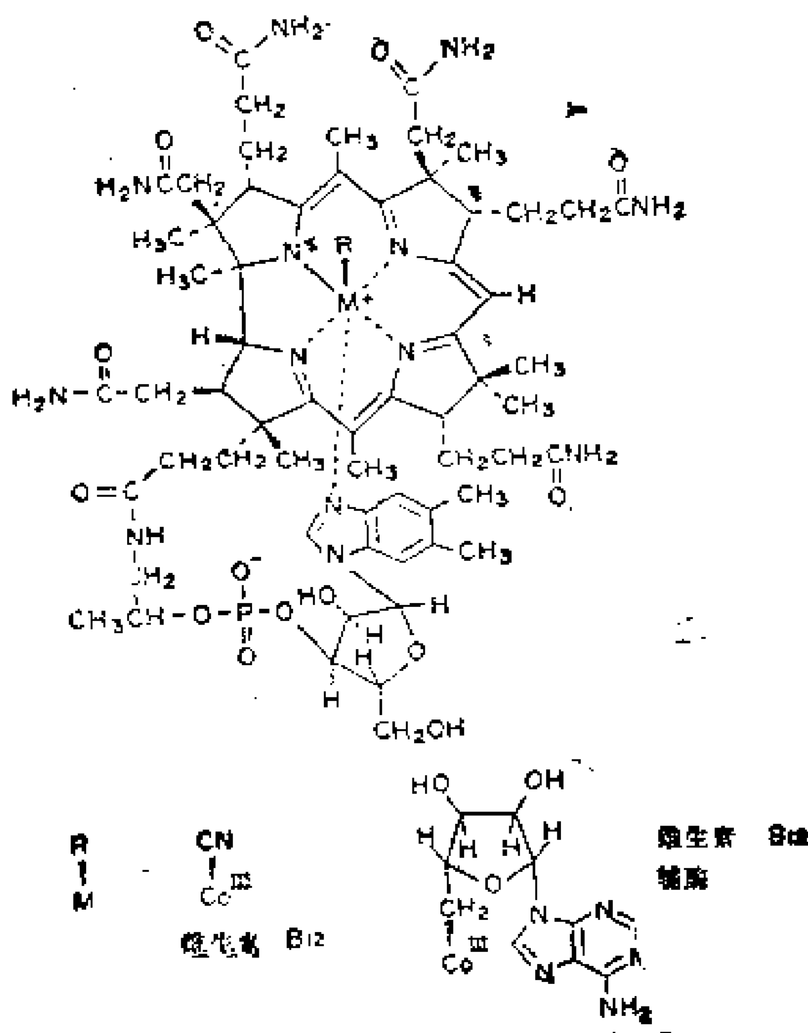
*暂拟此名

13.94 可啉 Corrins

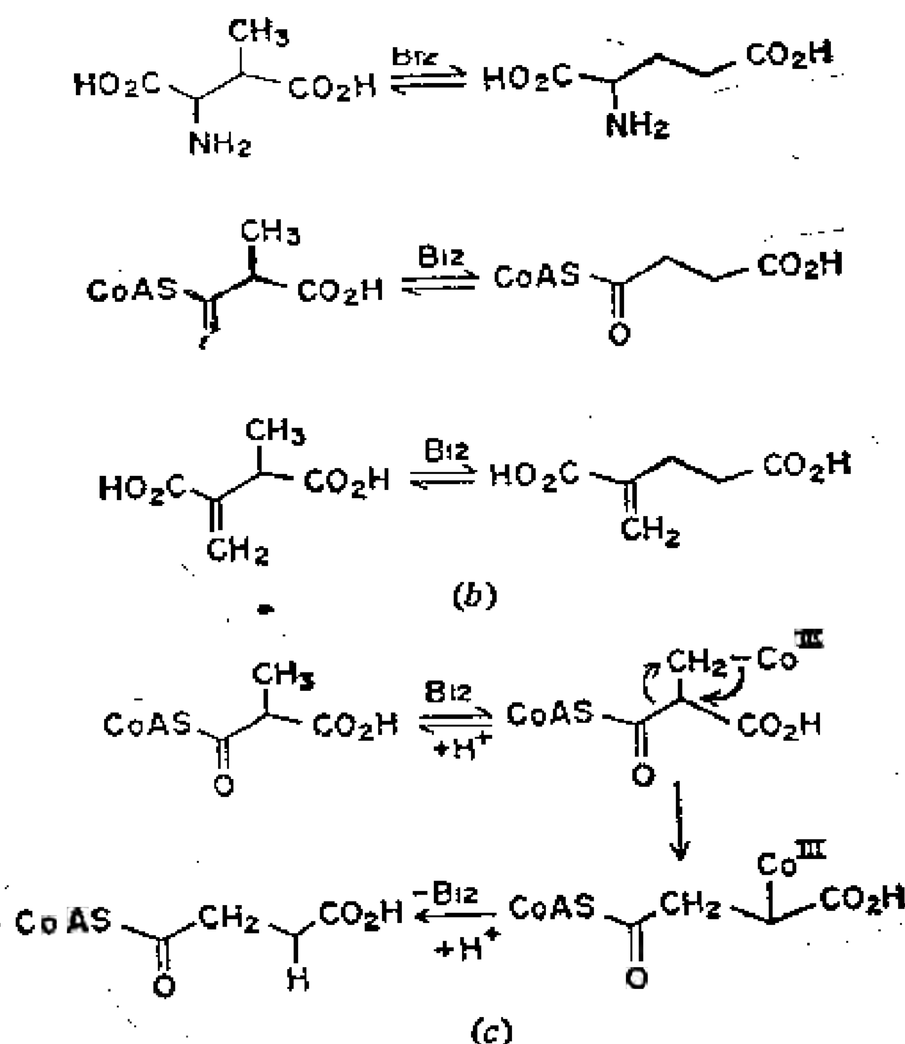
一种高度还原的可咯环，构成维生素 B_{12}的基本环系（见§13.95）。

13.95 维生素 B_{12} Vitamin B_{12}

又称氰钴胺素或 α-（5,6-二甲基苯并咪唑基）氰钴酰胺。含钴的可啉，其中钴（Ⅲ）与一个5,6-二甲基苯并咪唑基和一个氰离子配位结合。在辅酶中氰离子被一个5′-脱氧腺苷所取代（下图）。



(a)



(*a*) 结构 (*b*) 催化时的重排 (*c*) 甲基丙二酸和琥珀酸相互转变的可能机理

图13.95 维生素 B_{12}

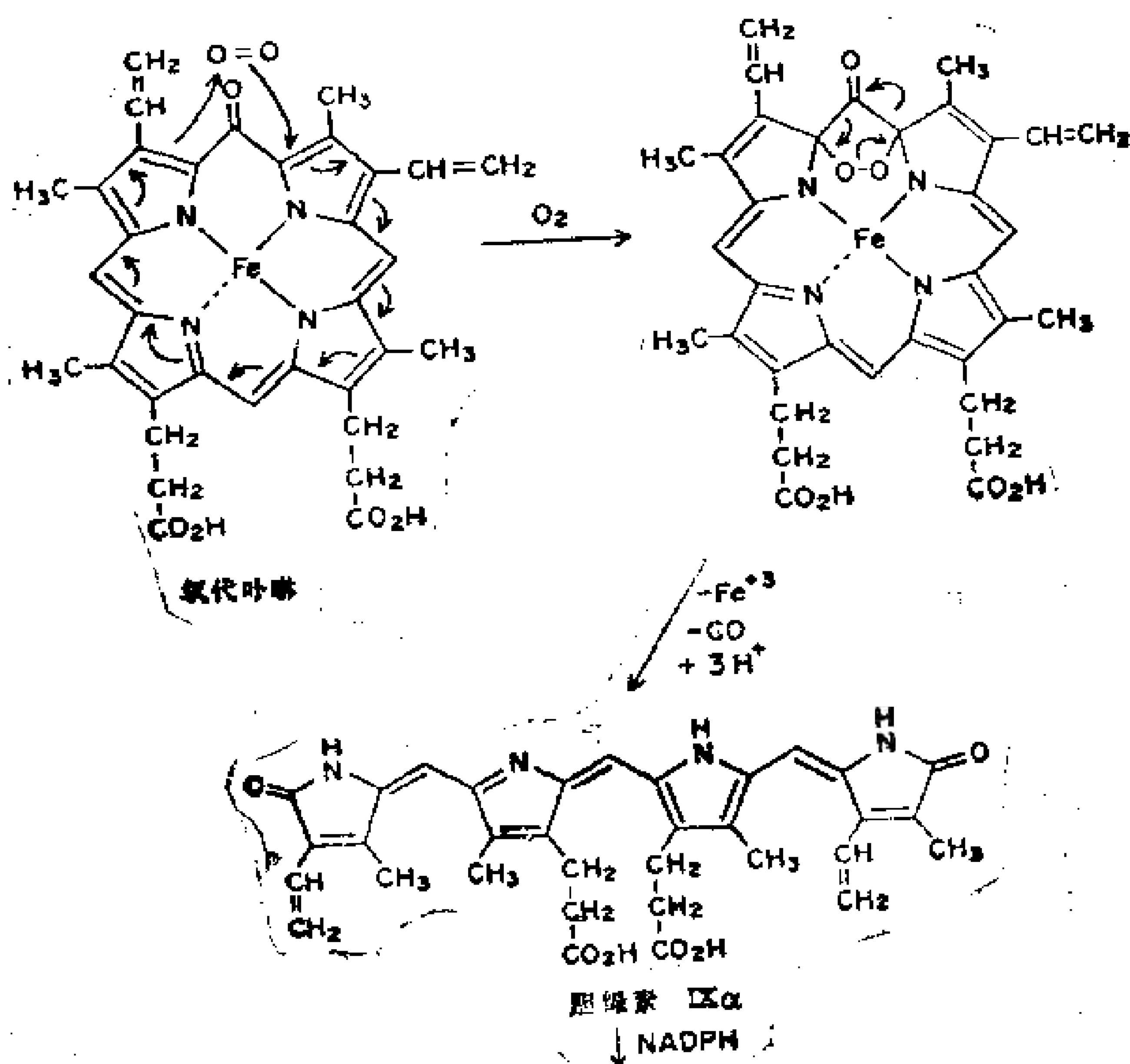
实例：维生素 B_{12}的最丰富的来源是处理阴沟污泥、粪肥及干河泥等。还原型维生素B_{12} 含钴（I），具有极大的亲核性，参与由维生素B_{12} 形成的辅酶。这种辅酶是目前唯一已知存在于自然界含碳-金属共价键的化合物。表面看来似乎无关的若干生物转换都需要维生素B_{12} 参加。其中最有趣的是上图 b 所示的碳架重排，其过程显然包括底物首先形成碳钴键，接着烷基和钴原子换位（下图 c）。可啉的生物合成现在尚未完

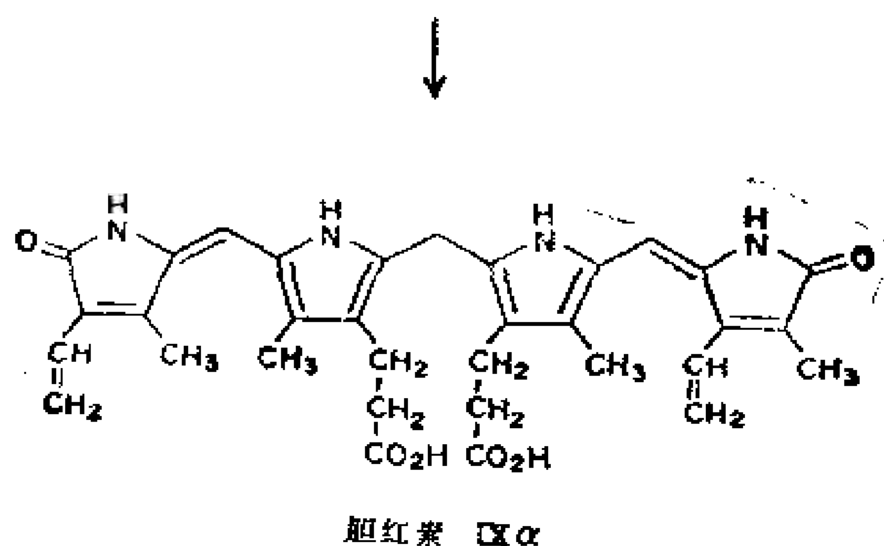
全弄清楚，可能是在卟啉生物合成途径的尿卟啉原Ⅲ阶段转向生成的。

13.96 胆色素 Bile Pigments

由卟啉核氧化降解生成的一族四吡咯甲烷衍生物。

实例：动物胆色素中最有名的是由血红素的原卟啉Ⅸ核（§13.87）生成的。降解伊始是血红素氧化为氧代卟啉衍生物（§13.89），接着形成不稳定的过氧化物，后者碎裂产生一氧化碳和胆绿素IX_α，IX_α表示原卟啉Ⅸ在中位碳原子α处断裂。胆绿素IX_α接着被还原成胆红素IX_α。





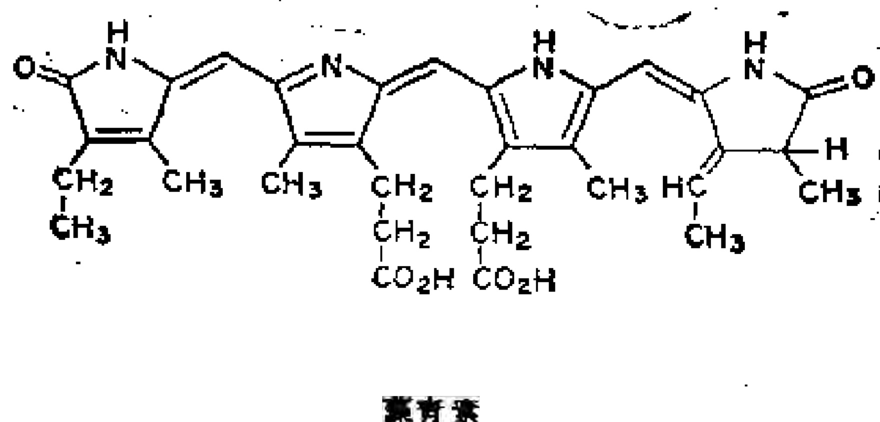
胆红素 IXα

图13.96 胆色素的生物合成

13.97 植物色素 Phytochromes

一族植物来源的类似动物胆色素的物质。

实例：植物色素在植物体内起着多种重要作用。例如，藻青素是光合作用的聚积光的辅助色素。在光周期现象中也起着一种作用，即协调植物代谢和光周期。种子萌发似乎与这些物质也有关系，一粒种子可以休眠数百年，只要有红光照射才能萌发。



藻青素

图13.97 与胆色素类似的植物色素

第十四章　聚 合 物

Polymers

本 章 目 录

14.44 模塑
14.45 压缩模塑
14.46 注射模塑
14.47 环氧树脂
14.48 泡沫聚氨酯
14.49 聚硅氧烷
14.50 纤维
14.51 动物纤维
14.52 毛
14.53 丝
14.54 皮革
14.55 植物纤维
14.56 棉花
14.57 纺丝（纱）
14.58 旦
14.59 人造丝
14.60 合成纤维
14.61 弹性体
14.62 橡胶
14.63 天然橡胶
14.64 杜仲橡胶
14.65 硫化作用
14.66 合成橡胶
14.67 泡沫橡胶
14.68 弹性纤维
14.69 聚磷氮烯

14.01 聚合物 Polymer

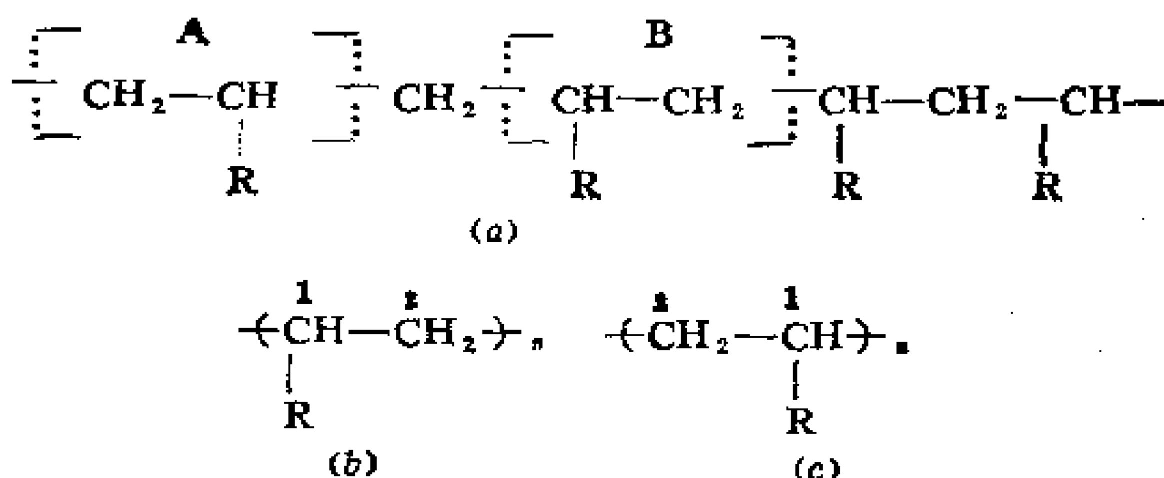
一种由小分子重复连接所形成的高分子量物质，小分子称为单体单元。它的数目应大到这样的程度，即一到数个单元的增减，不致改变聚合物的性质。聚合物又叫多聚物，和它类似的有低聚物，其中单元的数目要小得多；因而除去一个或几个单元，将影响低聚物的性质。由此可见，聚合物中的单元数目是不确定的。多聚物常可以少到30或多到 100,000，而低聚物则在 4 ～15的范围内。

14.02 结构重复单位 Constitutional Repeating Unit

聚合物是最小的结构重复单元的倍数。在线型聚合物中，这单元是一个两价基团。

实例：考虑下图中的聚合物链。可以选择A或 B 为结构重复单元。按照IUPAC规则〔Pure Appl. Chem. 40,No.3, 477—91(1974)〕,选择了单元B,并画出聚合物的结构式。这种选择的结果使链上取代基获得最小的编号，因为体系编号习惯上是遵照由左到右的顺序递增的。假如结构中取代基 R是苯基，那

么，这个聚合物的 IUPAC 系统名称就是聚(1—苯乙烯)。由于IUPAC系统是将聚合物当成一个基本上连续不断的链，所以，以A或以B为单元本来是无关紧要的。但是若考虑到聚合作用的化学，链的引发和增长（见 10.63）都要通过最稳定的游离基或离子，也就是取代程度最高的游离基或离子来进行。如果聚合物的成长过程具有重要意义的话，当然，以A而不是B为结构重复单元就较为恰当。所以，下图中最后一个结构简式是较好的写法。下图我们将采用单元A来表示聚乙烯类的结构即 $\leftarrow CH_2—CH(R) \rightarrow_n$，因为从它们的形成过程考虑，这样比较合理。



(a) A B两种可能的单元；(b) IUPAC单元；(c) 本书采用的单元

图 14.02 聚合物的结构重复单元

14.03 聚合物名称 Name of Polymers

未规定长度的线型聚合物的命名方式是在最小的结构重复单元名称（除少数简单的单元外，多放在括号内）之前，缀以词首“聚”。

实例：有很多常见的聚合物是采用半系统名称或俗名，如聚苯乙烯及聚丙烯腈。它们的IUPAC名称是聚(1-苯乙烯)及聚(1-氰乙烯)。即便我们按 14.02所说，选择单元A为这两类乙烯基聚合物的结构单元，也还是可保留 IUPAC 命名规则（采取将链上碳原子由右向左的编号顺序）。如果有明显根据来源命名

的普通名称；那么，聚合物也就叫做那个来源的产物。例如$\left[CH_2—CH_2\right]_n$ 叫聚乙烯，虽然它的系统名称与结构是聚

续表 14.03

结　构	俗名或半系统名称	商品名	简　称
$-(CF_2-CF_2)_n-$	聚（乙氟乙烯）	特氟纶	
$-(CH_2-CH(CO_2CH_3))_n-$	聚（乙烯酸甲酯）		PMA
$-(CH_2-C(CH_3)(CO_2CH_3))_n-$	聚（甲基丙烯酸甲酯）	有机玻璃	PMMA
$-(O-CH_2)_n-$	聚甲醛（n＝～30—100）		
$CH_3CO-(O-CH_2)_n-OCOCH_3$		迭尔林	
$-(OCH_2-CH_2)_n-$	聚（氧化乙烯）		
$-(CF_2-CClF)_n-$	聚（1-氯-1,2,2-三氟乙烯）	KELF	
$CH_2=CCl_2-CH_2=CHCl$（无规共聚物）		纱纶	
$-(CH_2-CHF)_n-$	聚（氟乙烯）	Tedlar	
$CF_2=CF-CF_3+CH_2=CF_2$		Viton	
$-[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)]_n-$	聚碳酸酯		
$-(CH_2-CH(OH))_n-+n-C_3H_7CHO$	聚丁醛缩乙烯醇		

14.04　单体单元　Monomeric Unit

由单体导出的基团，也就是聚合物中重复的单元。与结构重复单元同义。

实例：从表14.03中可看到单体单元的结构是括号中的原子团，但在$-(CH_2)_n-$的例子中却出现了混乱。如果单体是重氮甲烷，CH_2N_2，（注：甲烯 CH_2 不能独立存在）单体的二价单元是$-CH_2-$，聚合物应叫做聚甲烯（来源名称）；但如单体为乙

烯，$CH_2═CH_2$，则单体单元是$—CH_2—CH_2—$，聚合物则叫做聚乙烯（来源名称）。

14.05　聚合作用　Polymerization

将单体转变为聚合物的过程。

14.06　游离基聚合作用　Free Radical Polymerization

被游离基引发的单体聚合作用，它们都属于链锁反应。见10.63。

实例：氯乙烯的聚合是由一种引发剂如 AIBN（偶氮双异丁腈）的热解产物所引发。在下图中，游离基引发剂（以R·代表）与氯乙烯加成，理应得到 R—CHCl—CH_2·；但实际得到的不是这个伯碳游离基，而是较稳定的仲碳游离基。然后一个个单体再陆续的，区域专一性的加成上去。见下图：

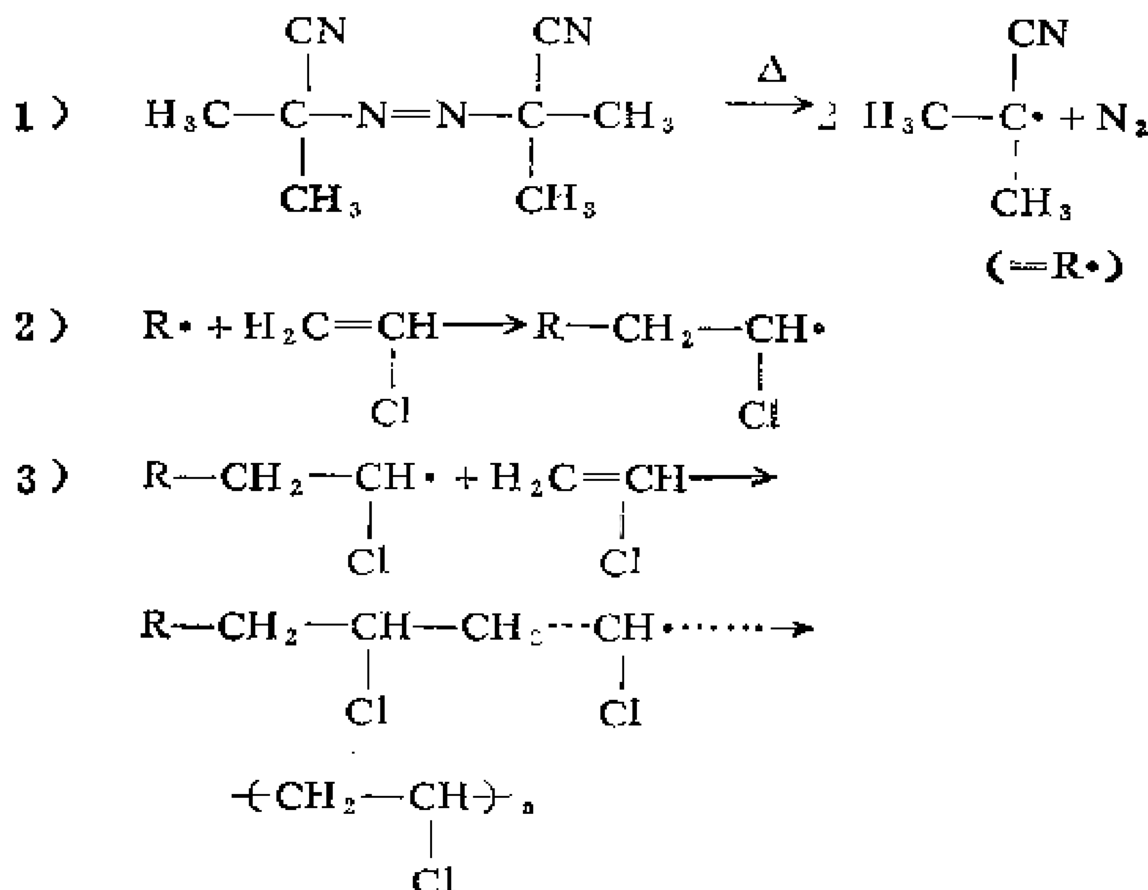


图 14.06　氯乙烯的游离基聚合反应

14.07　头—尾定向（乙烯基聚合物的）Head-to-Tail

Orientation (of Vinyl Polymers)

聚合物结构中，取代程度最高的碳原子（当做单体单元的头部）与取代程度最低的碳原子（当做相邻单体单元的尾部）键合。这种定向使取代基交替出现在链的碳原子上。

实例：氯乙烯的游离基聚合反应。头—尾定向聚合是所有乙烯基聚合物的优势定向。

14.08 头—头，尾—尾定向（乙烯基聚合物的）Head-to Head, Tail-to-Tail Orientation (of Vinyl Polymers)

按下列方式形成的聚合物定向结构：增长着的链的取代程度最高的末端碳原子，加到下一个单体分子的取代程度最高的碳原子上(头—头)；紧接着就是增长着的链上的取代程度最低的碳原子加到再下一个单体分子的取代程度最低的碳原子上（尾—尾）。一个链正在增长中的聚合物分子偶尔也能有这种加成定向；但是得到规律性的…头→头—尾→尾—头→头…长链的情况却是罕见的。头—头定向聚合的结果是链上取代基出现在相邻的碳原子上。

实例：下图是一种不大可能的头—头，尾—尾定向聚合产物的结构。

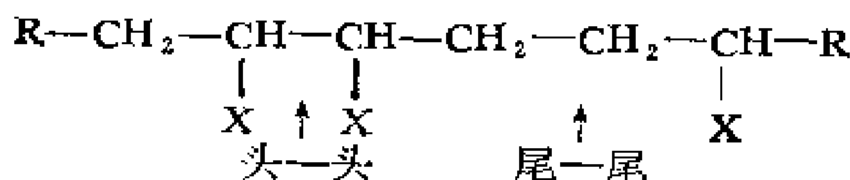
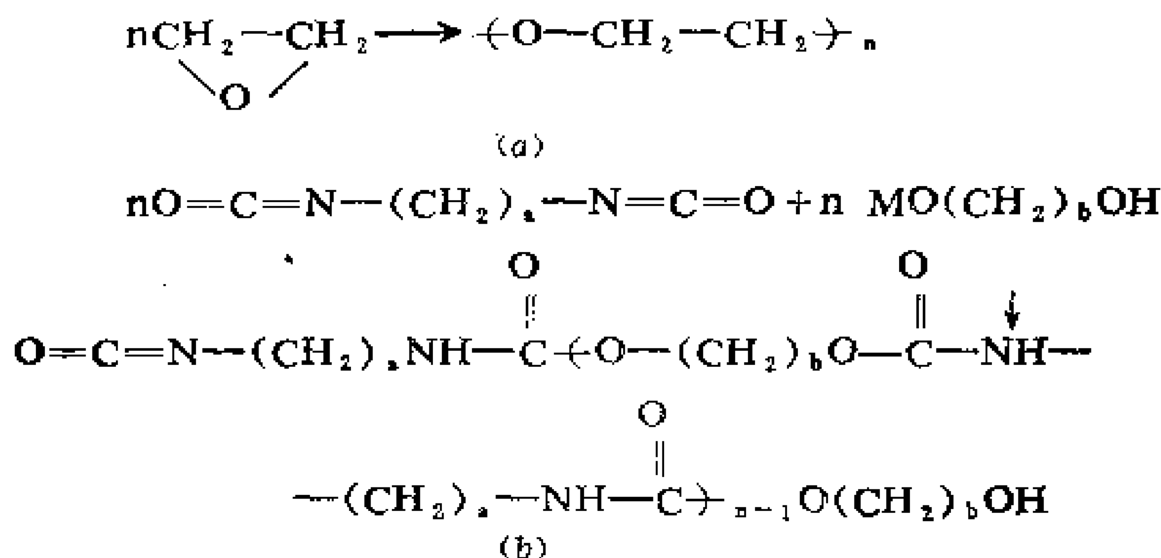


图 14.08 头—头，尾—尾定向的聚乙烯基聚合物

14.09 加成聚合物 Addition Polymer

聚合物可分为两大类：加成聚合物与缩合聚合物。聚合过程中，单体（相同或不同的）逐个连续加到链上（加成时不失去原子），得到的是加成聚合物。

实例：氯乙烯的游离基聚合，见图14.06，下图(*a*)及(*b*)，



(a) 聚（氧化乙烯）；(b) 聚氨基甲酸酯聚合物

图 14.09 加成聚合物

14.10 线型聚合物 Linear Polymer

聚合物链上骨架由连续性加成形成。加成的单元排列为一线型链（单股聚合物）最小的重复单元是一个两价基团。

实例：聚乙烯、聚氯乙烯及其它已讨论的聚合物。大部分乙烯基聚合物中的两价重复单元可写成 $-CH_2-CHR-$，R为H、$-CH_3$、$-Ph$、$-CO_2CH_3$、$-Cl$、$-OCOCH_3$、$-OH$等。

14.11 均聚物 Homopolymer

由一种单体形成的聚合物。

实例：聚氯乙烯及聚乙烯

14.12 共聚物 Copolymer

由两种以上单体的混合物形成的聚合物。这几种单体可以是无规律排列的（无规共聚物），或者是按间隔顺序排列的（交替共聚物）。

实例：最常见的人造橡胶是从75% 1,3-丁二烯(B)和25%苯乙烯(S)的混合物制得。所生成的无规共聚物的一部分可表示为……BBSBBBBSBSB……（与嵌段聚合物，见14.61不同）。另一方面，有苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯形成的一种交替共聚物。其生成的原因如下：在增长着的链游离基中，如端基为苯乙烯

那么，苯基的给电子性将赋予游离基以亲核性，使之倾向于进攻甲基丙烯酸甲酯分子中的缺电子亚甲基（甲氧羰基具吸电性的结果）。这种进攻将优先于进攻与之相竞争的苯乙烯单体。反之，如果正在增长的链游离基有一个链端酯基，那么，这个叔碳游离基将具亲电性并优先进一个苯乙烯单体，而不是另一个丙烯酸酯单体（因为分子极化使苯乙烯中的亚甲基带有部分负电荷）。结果必然得到由两种单体交替形成的结构。见下图：

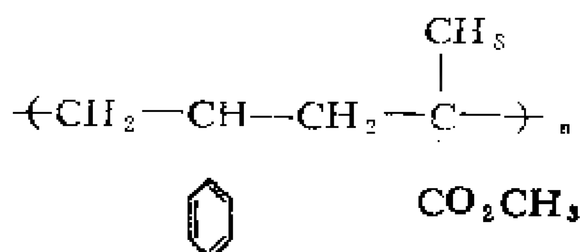


图14.12 苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的交替共聚物

14.13 链转移 Chain Transfer

聚合反应中，终止一条链的同时引发一条新链。这种技术常用于获得短于无链转移时的聚合物链。

实例：当苯乙烯在四氯化碳存在下聚合时，所得的聚苯乙烯具有较小的分子量。这是由于下面的反应过程夺去了部分苯乙烯单体：

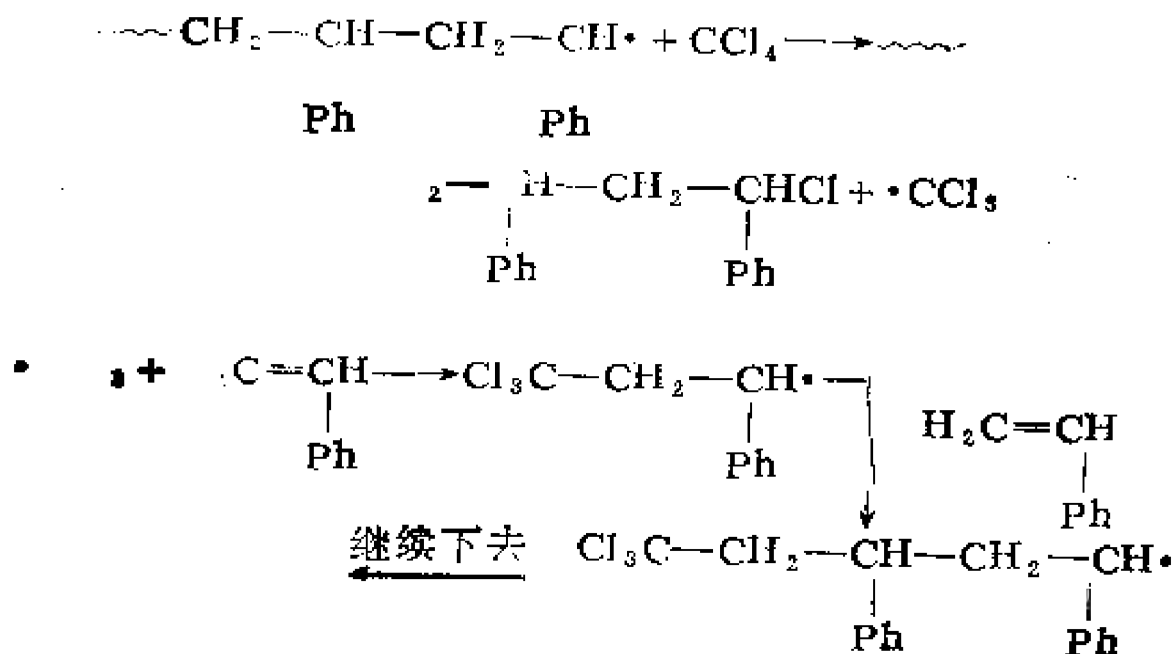
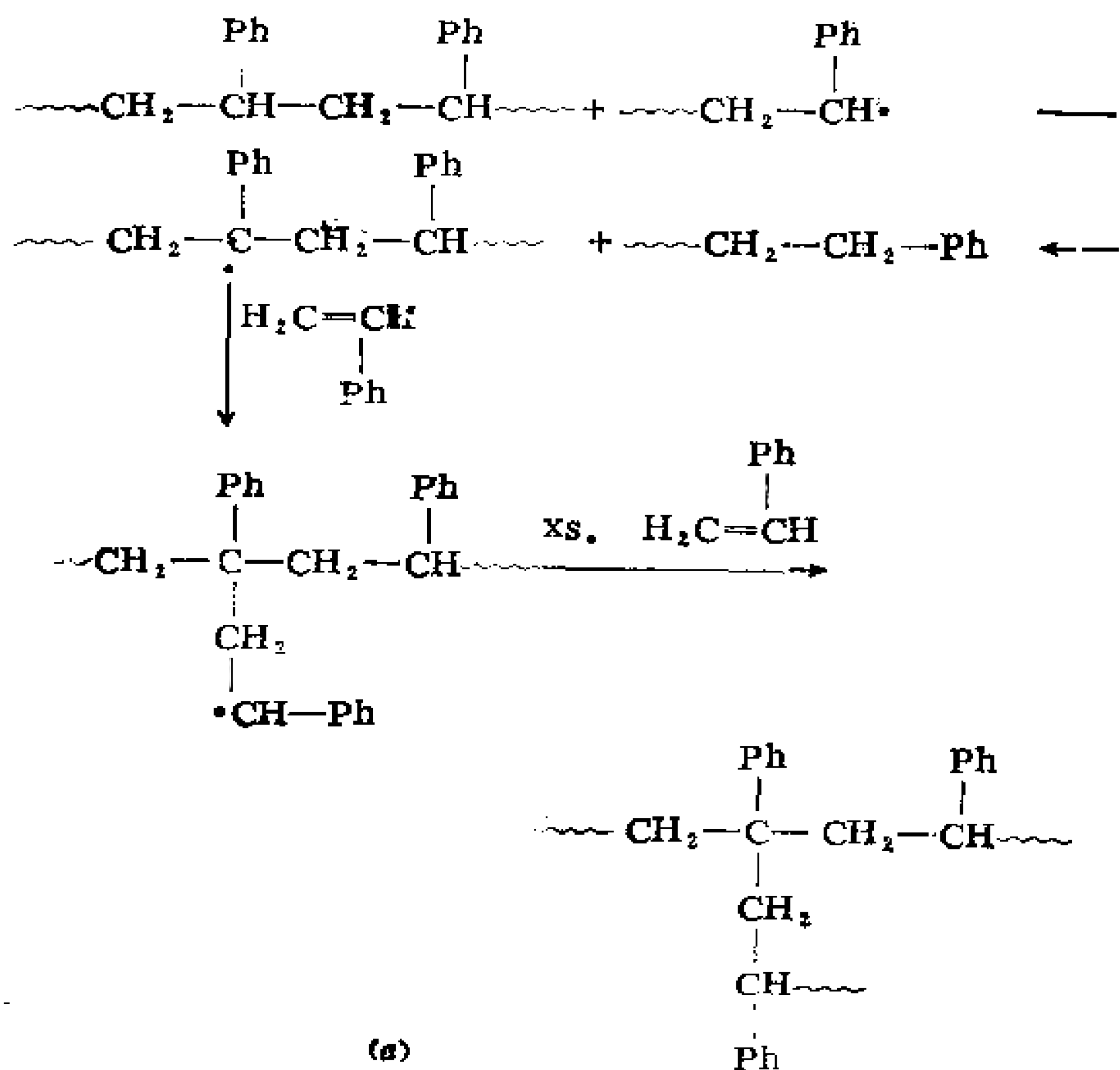


图14.13 链转移

14.14 支化聚合物 Branched Polymer

在有些均聚物中，连续不断的长链（主链）上还带有短链（支链）。

实例： 支链的生成，可能是在聚合过程中一条正在增长的较短链与一条较长链之间发生链转移的结果。也可能是一个链端游离基从相距4—5个碳原子的碳上夺取一个氢原子，使游离基由链端转移到链中间，并继续与单体结合。这种现象形象地称为"向后咬接"（或"回接"）在形成聚乙烯时，甲基支链的产生，可能是在氢原子迁移后将得到较稳定的仲碳游离基的原因。见下图。



$$\text{Ph—}\dot{\text{C}}\text{H—CH}_2\text{—CH(Ph)—CH}_2\text{—CH(Ph)—CH}_2\text{—}\cdots \longrightarrow$$

$$\sim\text{CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{(Ph)—CH}_2\text{—CH(Ph)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Ph}$$

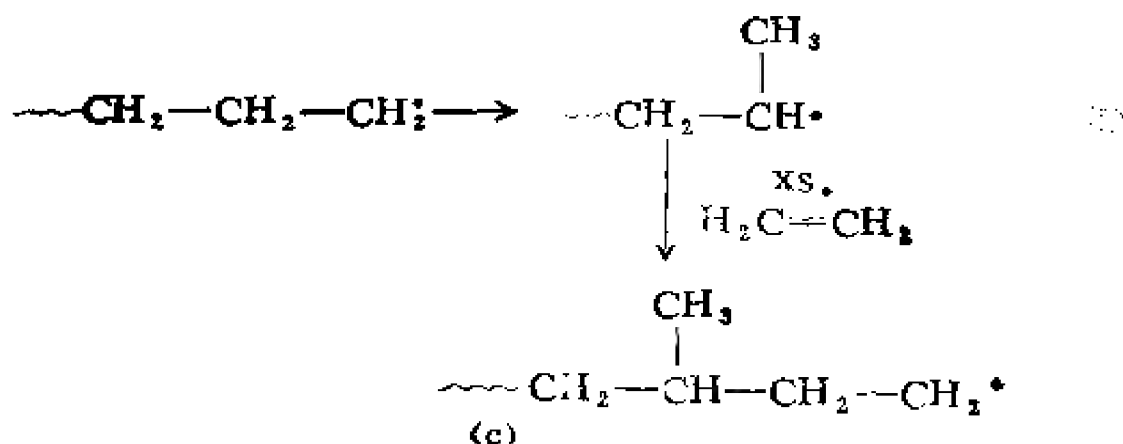
$$\downarrow \; H_2C{=}CH(Ph)$$

$$\sim\text{CH}_2\text{—C(Ph)(CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—Ph)—CH}_2\text{—CH(Ph)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Ph}$$

$$\downarrow \; \text{xs.} \; H_2C{=}CH(Ph)$$

$$\sim\text{CH}_2\text{—C(Ph)(CH}_2\text{—CH(Ph)}\sim\text{)—CH}_2\text{—CH(Ph)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Ph}$$

(b)



(a) 分子内链转移；(b) 分子间回接；(c) 聚乙烯的甲基支链.

图14.14 支化聚合物的形成

14.15 嵌段共聚物 Block Polymer

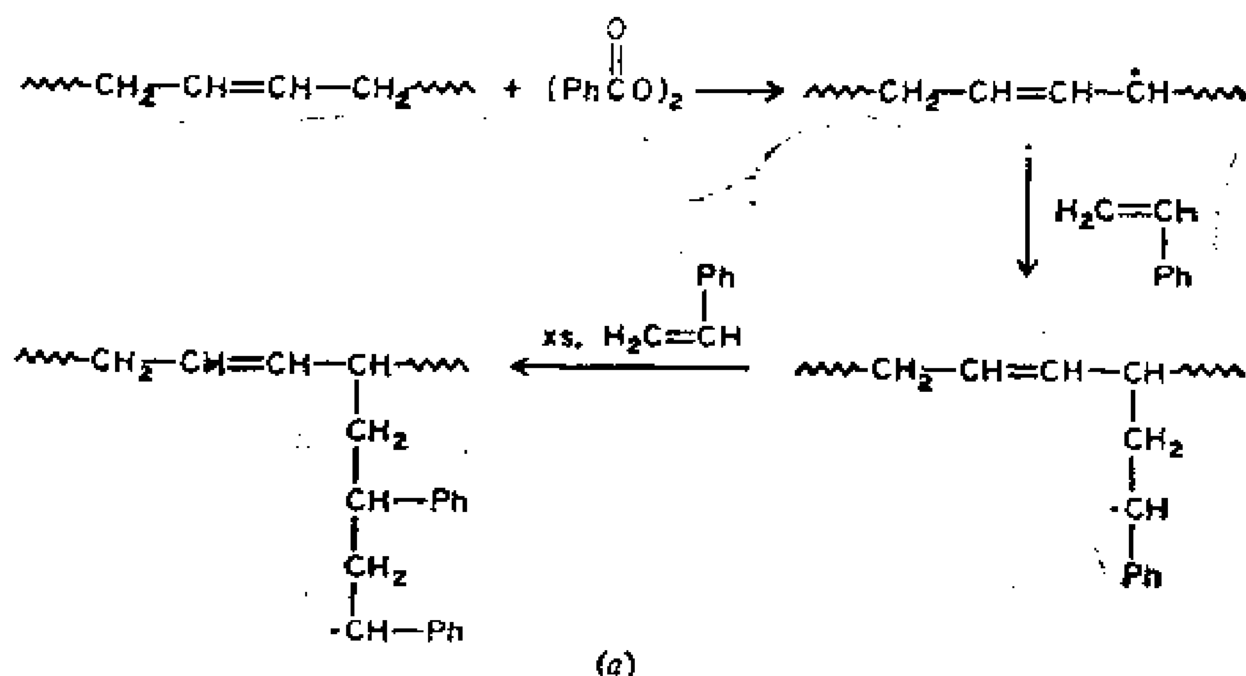
结构为一种均聚物连接到另一种均聚物的链上的共聚物。

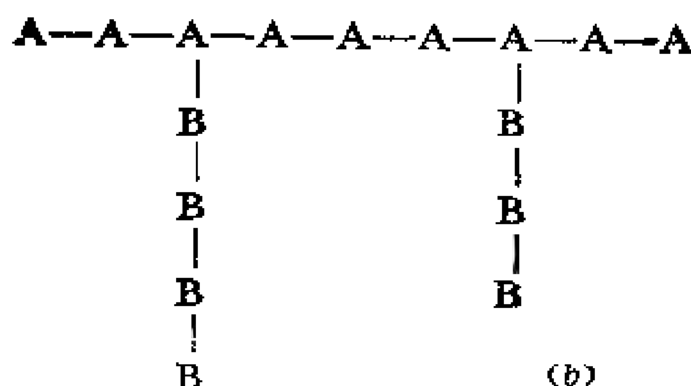
实例：如果两种单体单元分别定为A和B，那么，嵌段聚合物可以是AAAABBBBBAAA……的结构。这类聚合物经常形成多相体系，并因而具有特殊的机械性能如耐冲击性等。

14.16 接枝聚合物 Graft Polymer

一种共聚物，其中主链骨架是由一类单体组成，而支链则由另一种单体组成。

实例：聚苯乙烯可接枝到丁二烯聚合物上。其方法是在游离基引发剂存在下，使苯乙烯与聚丁二烯作用。具体接枝聚合物的形成过程及一般结构示意，见下图。





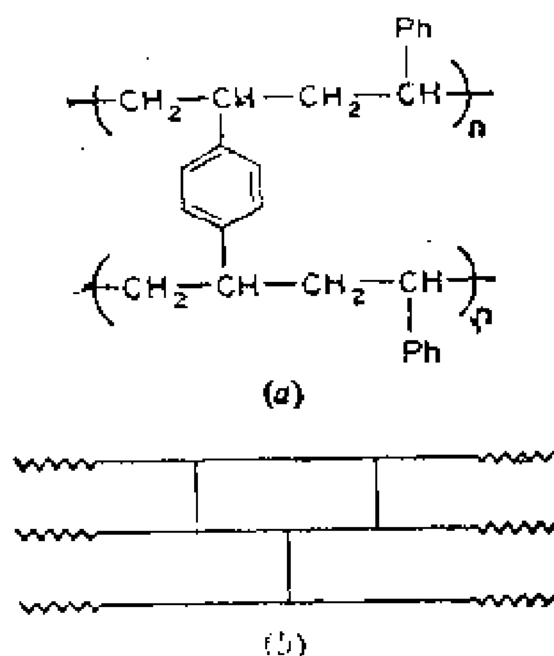
(a) 形成反应；(b) 主链为单体A单元及支链为单体B单元的接枝聚合物

图14.16 接枝聚合物

14.17 交联 Cross Linking

两条独立存在的聚合链由一个基团横跨它们而连接之。

实例：交联聚乙烯。实践中，线型聚苯乙烯的交联是通过加入少量二乙烯基苯到苯乙烯中而完成。当同一苯环上的两个乙烯基各自参与链的增长时，这个二乙烯基苯分子就完成了交联作用。



(a) 聚苯乙烯的交联结构 (b) 交联聚合物的网状结构

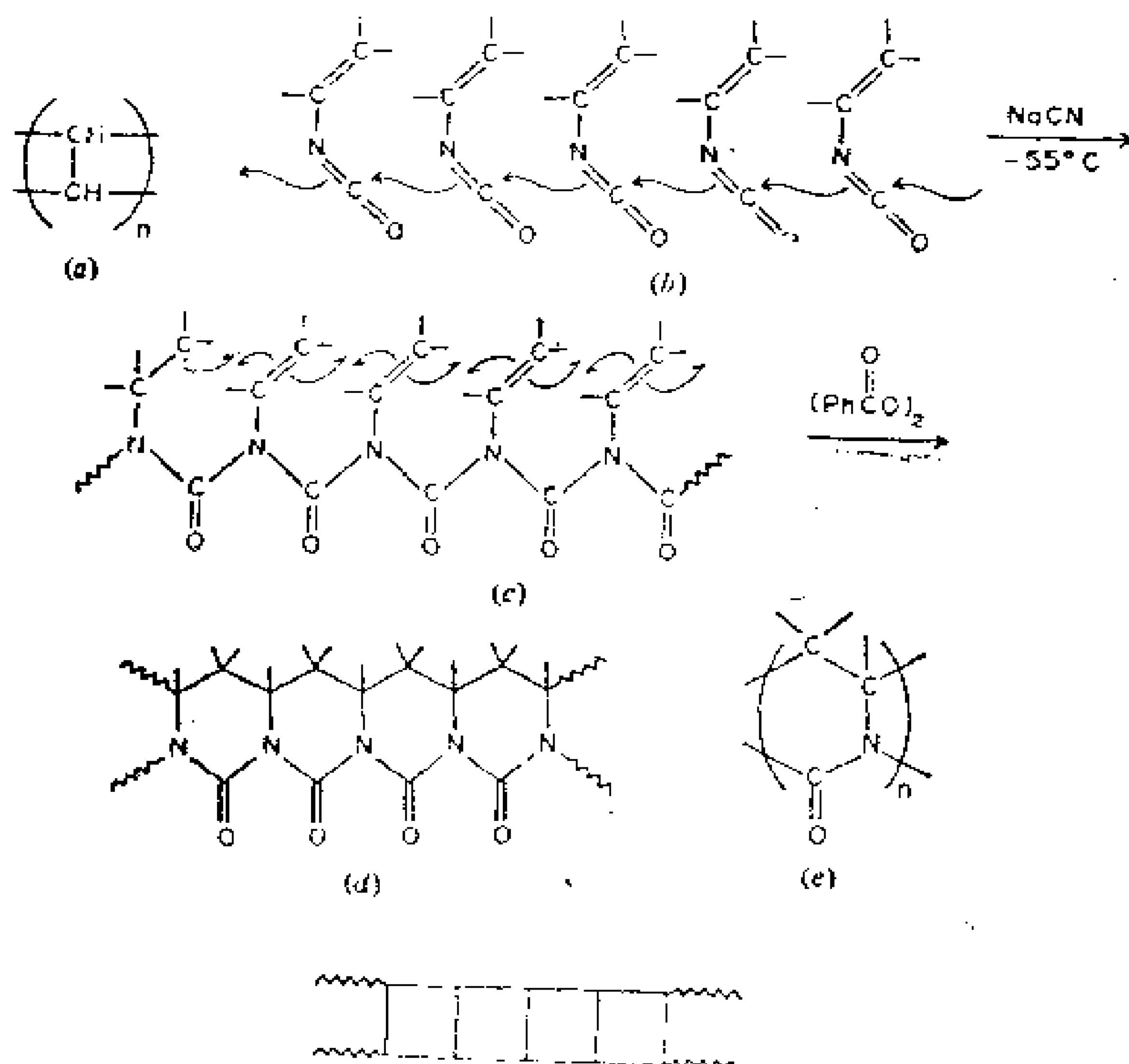
图14.17

14.18 梯形聚合物 Ladder Polymer

至今为止，所讨论到的聚合物都是由两价的结构重复单元组成，如若重复单元具四价结构，则将得到一种由两条主链在短间隔处有规律的交联的聚合物（双股聚合物以别于单股聚合物 14.10）形象的称为梯形聚合物。

实例：梯形聚合物的最简单结构重复单元见下图。梯形聚合物的建成过程，可以是先形成单股聚合物，继之又形成第二股聚合链，然后才得到双股结构。举下例说明之。异氰酸乙烯酯与 NaCN在 -55℃反应，得到的线型聚合物再以游离基引发剂处理，形成梯形聚合物。还有四价结构重复单元的聚合债

况及梯形聚合物的一般结构，均见下图：



(a) 最简单的重复单元；(b) 异氰酸乙烯酯的聚合；
(c) (d) 单股聚合物进一步聚合为梯形聚合物；
(e) 四价结构重复单元；(f) 梯形聚合物的结构示意图。

图14.18 梯形聚合物

14.19 乳液聚合作用 Emulsion Polymerization

这种聚合过程（一般为游离基型）是不溶于水的单体分子在含乳化剂的水溶液中相互作用。聚合产物以凝固乳胶分离出来，再进行加工处理。

14.20 阳离子聚合作用 Cationic Polymerization

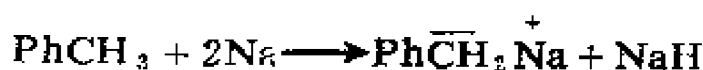
单体在质子给予体引发下的聚合作用

实例：常用的这类聚合引发剂是无机酸，尤其是H_3PO_4。所得聚合物一般具相当低的分子量。Lewis酸与水的反应也可提供质子来源。

14.21 阴离子聚合作用 Anion Polymerization

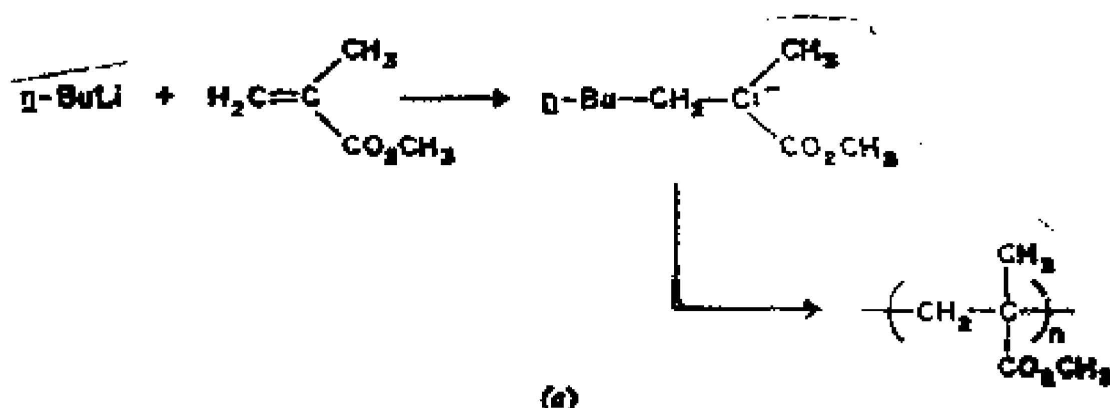
在阴离子，如碳阴离子或氨基阴离子$\overline{N}H_2$引发下的单体聚合作用。

实例：碳阴离子可由金属钠与活泼的烃作用产生。例如：

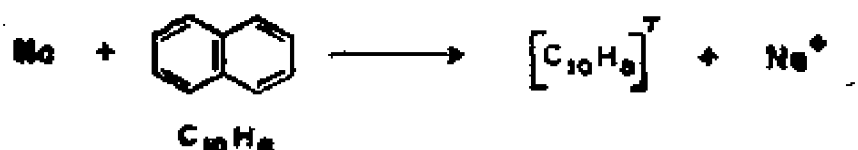


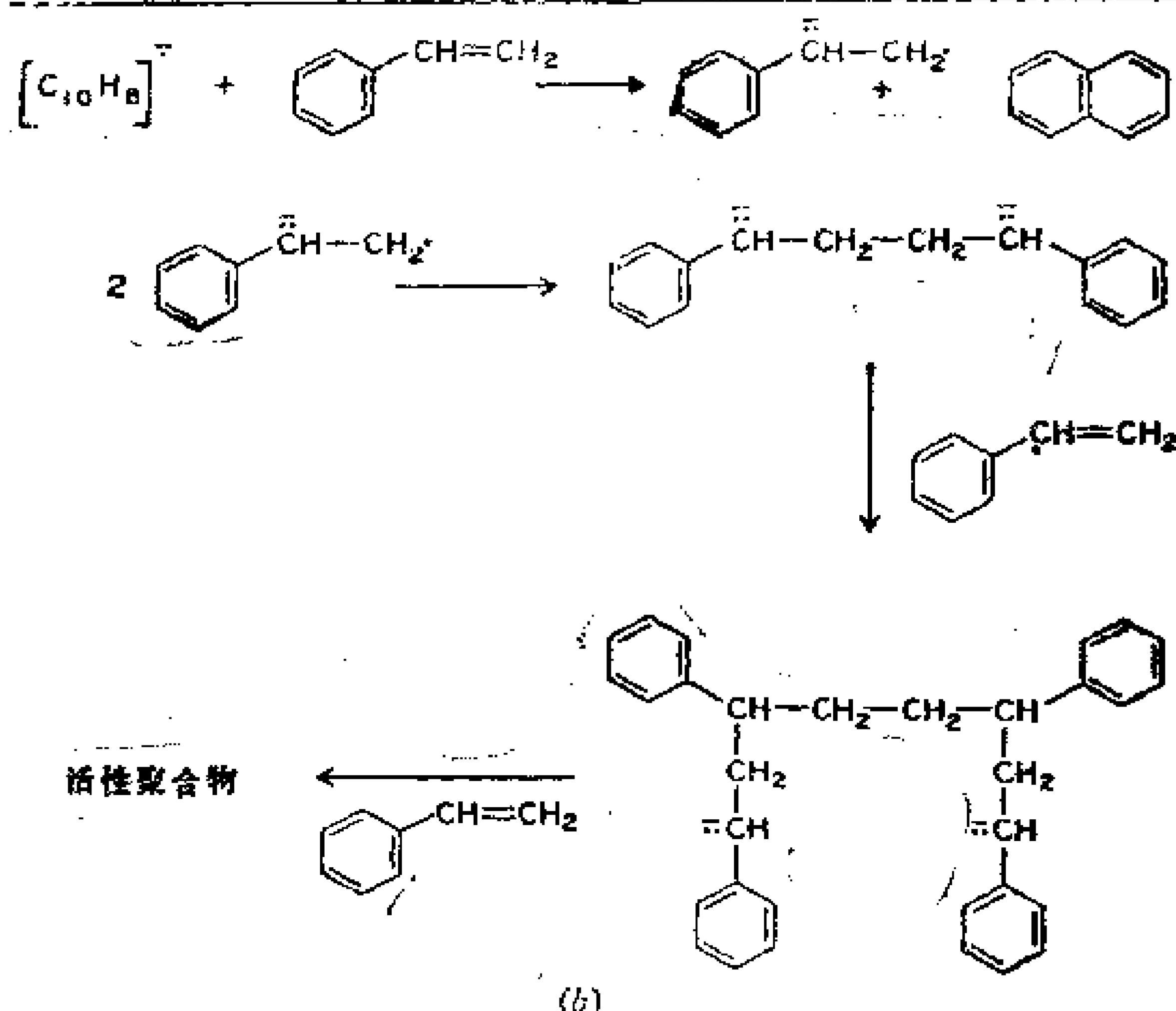
$$PhCH_3 + 2Na \longrightarrow Ph\overline{C}H_2\overset{+}{Na} + NaH$$

或用从卤代烷制得的烷基钠（或锂）R^-Na^+提供烷基阴离子。阴离子聚合一般为慢反应，并且只在底物单体是丁二烯那样的二烯，或是双键上连有强吸电性基团的乙烯基化合物时，才可发生，见下图（*a*）。阴离子聚合还可以由活泼金属与多环芳烃反应形成基阴离子为引发剂。这个基阴离子将电子转移到乙烯基化合物单体上，形成一个新的基阴离子。后者可从两端与单体加成；或更常见的是它进行二聚合，所得的双阴离子在两端进行阴离子聚合。苯乙烯的这种钠一萘引发聚合作用见下图（*b*）。



(*a*)





(b)

(a) n-丁基锂引发甲基丙烯酸甲酯的聚合；
(b) 苯乙烯的钠—萘引发聚合生成活性聚合物。

图14.21 离子聚合作用

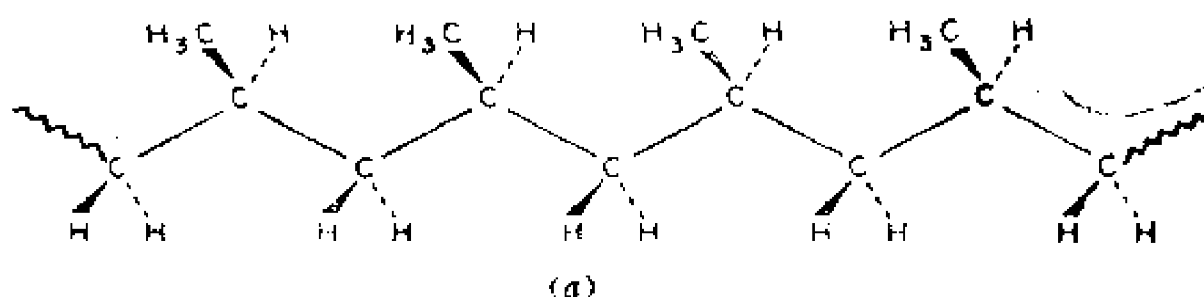
14.22 活性聚合物 Living Polymer

在没有可能形成终止步骤的情况下所产生的一种聚合物。得到的聚合链将随着加入每一个单体而不断增长。

实例：活性聚合物 (Michael Szwarc, 1909—) 通常在仔细控制的阴离子聚合反应条件下形成，此时没有能使链终止的杂质(如水)存在。苯乙烯活性聚合物的形成见图14.21(b)。当所有的苯乙烯都聚合完了，可加入一种新的单体如丁二烯。于是后者加到聚苯乙烯的两端，形成苯乙烯与丁二烯的嵌段聚合物。在加入一种杂质，如可与碳阴离子反应的水或其它质子化合物时，活性聚合物即失掉其活性。

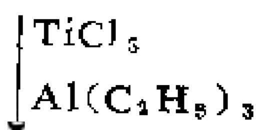
14.23 构型基本单元 Configurational Base Unit

个手性中心，却因存在对称面而表现如内消旋化合物（见5.69）。若链中心左边的每个手性中心为（R）构型，则右边的每个手性中心必然具（S）构型！结果聚合链（见下图（a））与它的镜像也必然不是对映的，而是相同的物质。对于间同立构（见14.26）乙烯基聚合物可得到有关光学活性的同类结论。事实上不存在主链上带有手性中心的光学活性乙烯基聚合物。不过如烯烃上的取代基具手性中心，就另当别论。用 Ziegler-Natta 催化法（见14.29）聚合，可制得光学活性的全同立构聚合物。同理，从上述手性的取代烯烃的外消旋混合物开始，所得聚合产物，经过拆分就得到光学活性的聚合物。见下图(b)。



(a)

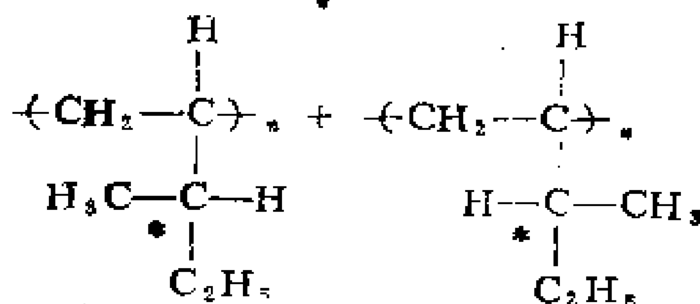




产物

柱层析

（光学活性吸附剂上）



(b)

(a) 聚丙烯，(b) 一种光学活性聚合物。

图14.25 全同立构聚合物

聚合物中的结构重复单元，其立体构型至少在一个部位是确定的。

实例：聚丙烯的结构重复单元是$—CH_2—CH(CH_3)—$。它的两种构型基本单元互为对映异构体，平面投影式如下：

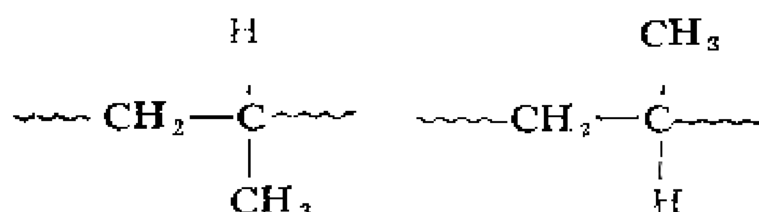


图14.23 聚丙烯的对映构型基本单元的平面投影式。

14.24 有规（Tactikos希腊文"规整性"立构聚合物） Tactic Polymer

在构型重复单元（即连续构型基本单元中最小的一部分）中至少有一个立体异构部位的构型是已经确定的聚合物。假如这个构型重复单元有多个手性中心，那么，至少其中之一有确定构型，此聚合物才是有规立构聚合物。

14.25 全同立构聚合物 Isotactic Polymer

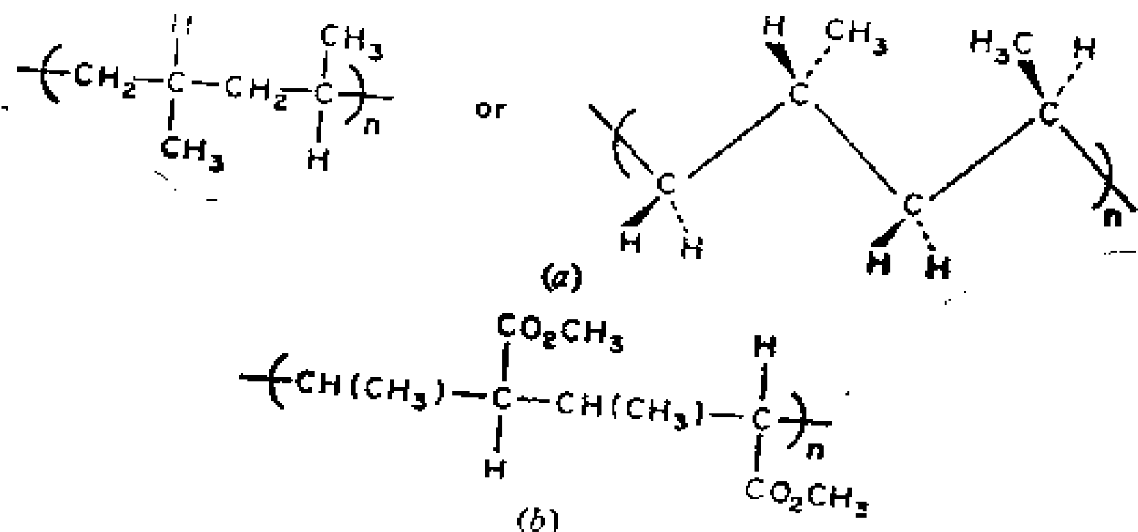
有规立构聚合物中，所有的重复单元都是一种构型基本单元。如乙烯基聚合物$\leftarrow CH_2 \cdot CH(R) \rightarrow_n$链中的手性原子上，所有相似的取代基必须都在链的同侧。换句话说，在全同立构聚合物中，构型重复单元与构型基本单元相同。

实例：全同立构聚丙烯链的一部分，见下图。如果人们想要确定出每个手性中心的绝对构型，他必须考虑两端的基团。假如聚合物链的左端终点原子（或基团）比右端终点原子（或基团）有较高优先顺序，那么，这个全同立构异丙烯的每一个手性中心的绝对构型都是（*S*）。同时，此聚合物链在理论上应具光学活性，不过聚合物链的末端基团只占整个分子的如此小的一部分，以致它们的存在可忽略不计。在末端基团可忽略不计（或甚至它们是相同的）的情况下，不论链的长度如何，此聚合物分子必有对称面，因而无光学活性。所以尽管它有多

14.26 间同立构聚合物 Syndiotactic Polymer
(希腊语Syndyo，两个在一起)

一种有规立构聚合物，其构型重复单元含有连续的相互对映的构型基本单元。

实例：间同立构聚丙烯，见下图(a)。其中有具相反构型的手性中心。在聚合物链中，靠近的两个甲基交替地出现在链的这边和那边。假如，重复单元中除对映的构型部位外，还有另一个未确定构型的手性中心，它也还是被当成间同立构聚合物，见下图(b)；但却不是立构规整聚合物。



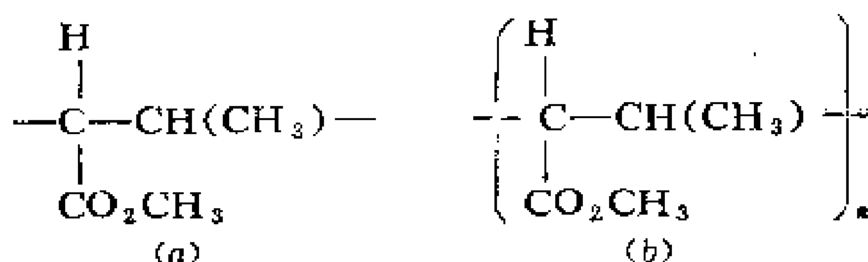
(a) 间同立构聚丙烯；(b) 非立构规整的间同立构聚合物。

图14.26 间同立构聚合物

14.27 立构规整聚合物 Stereoregular Polymer

一种聚合物其中每个立体异构中心均有确定的构型。

实例：全同及间同立构聚丙烯。按照 IUPAC 规则，在如 $\leftarrow CH(CO_2CH_3)CH(CH_3) \rightarrow$ 结构的聚合物中，如果每一个结构重复单元中的主链立体异构部位中只有一个是确定了的，那么，此聚合物是全同立构而不是立体规整的。一个立体规整的聚合物总是有规立构的，但是一个有规立构聚合物却不一定是立构规整的。



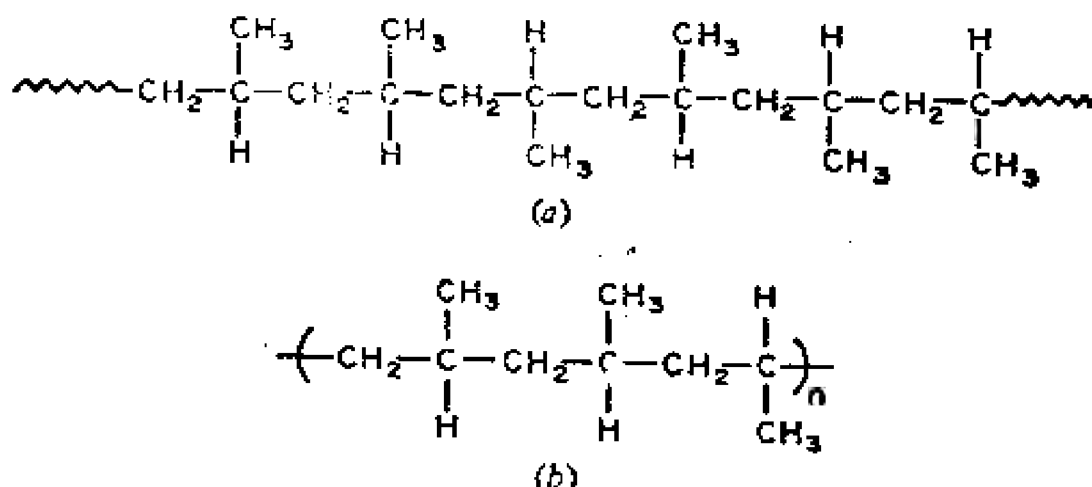
(a) 具有一个已确定和一个未确定的立体异构部位的构型基本单元；
(b) 它所形成的间同立构聚合物。

图14.27

14.28 无规立构聚合物 Atactic Polymer

一种聚合物，其可能的构型基本单元是无规分布着的。

实例：无规聚丙烯。按照IUPAC定义，一个无规聚合物是这样一种聚合物，其中等数目的各种可能构型基本单元处于杂乱无章的分布状态。大多数聚合物化学家把一个具未知构型的重复单元的规整聚合物叫做无规立构聚合物（尽管不一定存在相等数目的构型基本单元）。可以想象到有的聚合物虽是有规立构的，而却不是全同或间同立构的。如下图（b）中的聚合物，在构型重复单元中有三个构型基本单元。



(a) 无规立构聚丙烯；(b) 有规立构聚丙烯，其中的构型重复单元既不是全同立构的，也不是间同立构的。

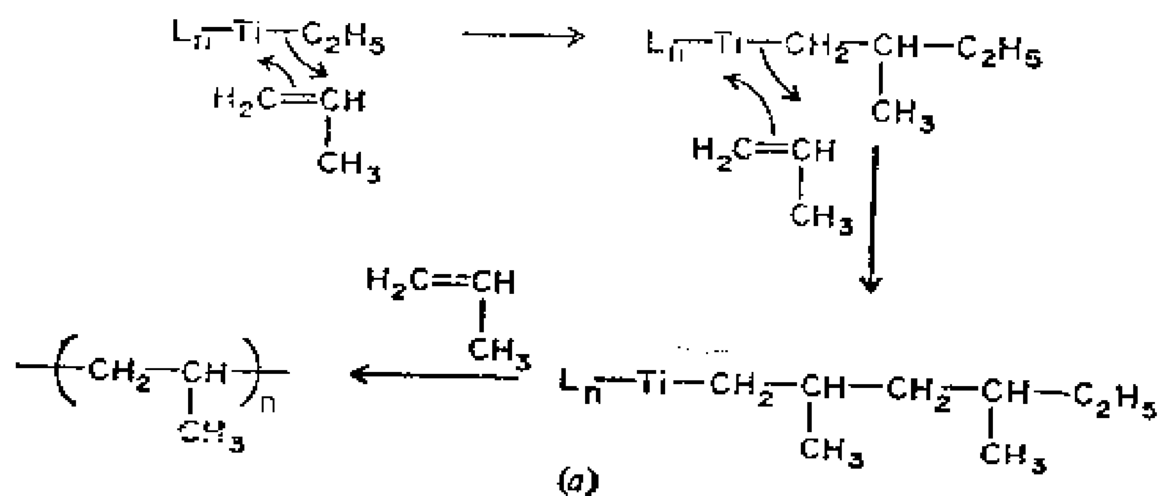
图14.28

14.29 Ziegler-Natta催化作用（配位聚合作用）

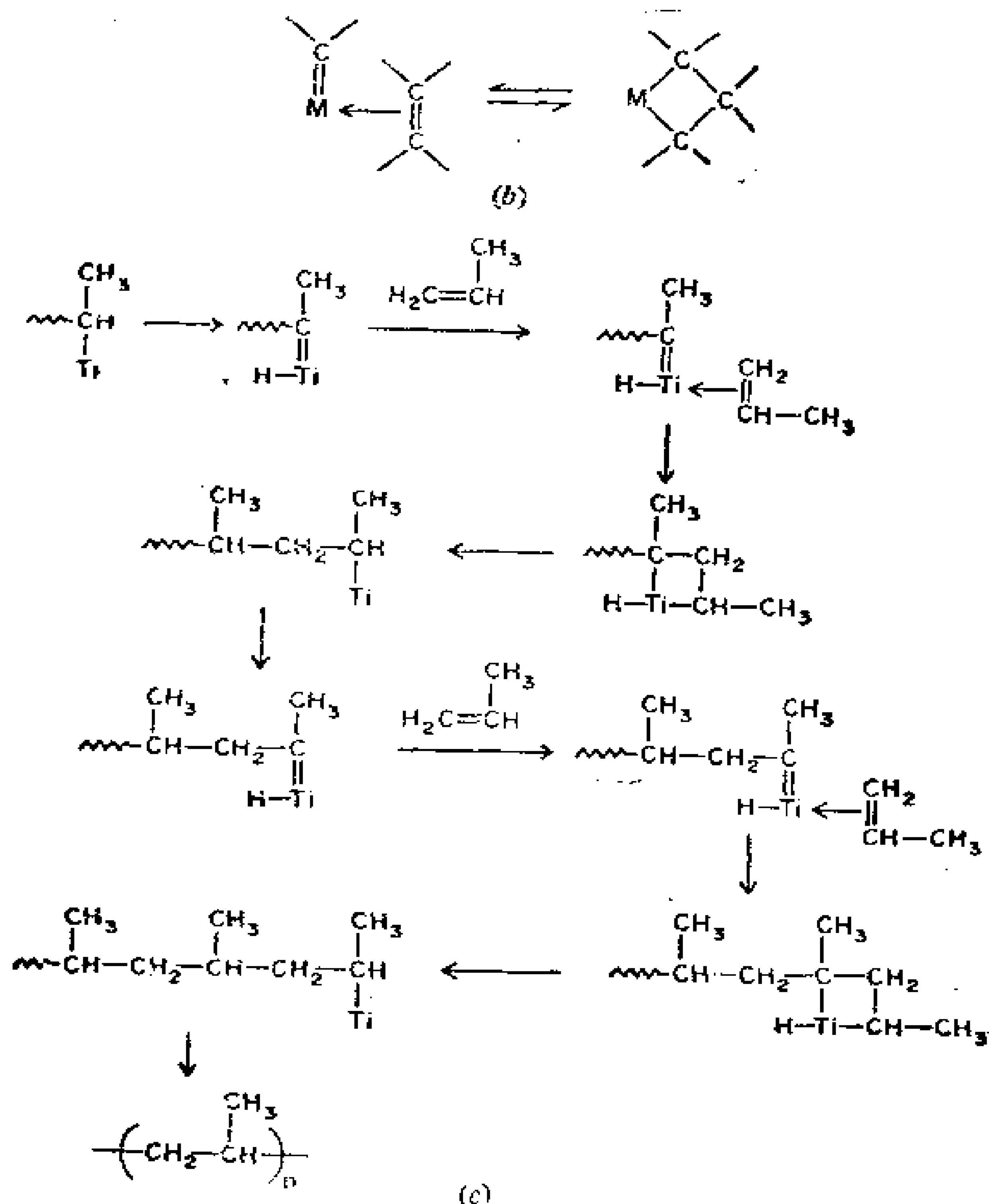
Ziegler-Natta Catalysis(Coordination Polymerization)

由Ziegler,K.（1898—1973）发明，Natta G.发展的（两人均为1963年诺贝尔奖金获得者）催化体系是一个双金属配位化合物，例如，$Et_3Al:TiCl_4$。在它的作用下，形成立体规整的全同立构聚合物。这类聚合物是具高密度和高结晶性的端基烯烃。

实例：上述有催化活性的双金属配合物的结构尚不清楚，大概是$TiCl_4$被$AlEt_3$还原。尽管烷基铝本身是已知的低聚合反应催化剂，但是此催化聚合反应很可能是由待聚合的烯烃先与钛离子配位结合；而活性催化剂恐怕是一个还原的不溶性$TiCl_3$，上面带有化学吸附着的$AlEt_3$。链的增长历程，至少在最近已被假定为如下图（*a*）中那样。关键的一步是烯烃插入到烷基一金属键中。近来也曾有人提出下面的建议，即Ziegler-Natta 催化可能包括金属一卡宾的形成，然后卡宾加到配位结合的烯烃上得到金属取代环丁烷，即与烯烃的置换反应类型相仿（见12.47），如下图（*b*）。为了在聚合反应中形成金属一卡宾中间体，需要从α-碳到金属发生H的1,2-迁移，形成金属环丁烷，然后再是反向1,2-H迁移。



(*a*)



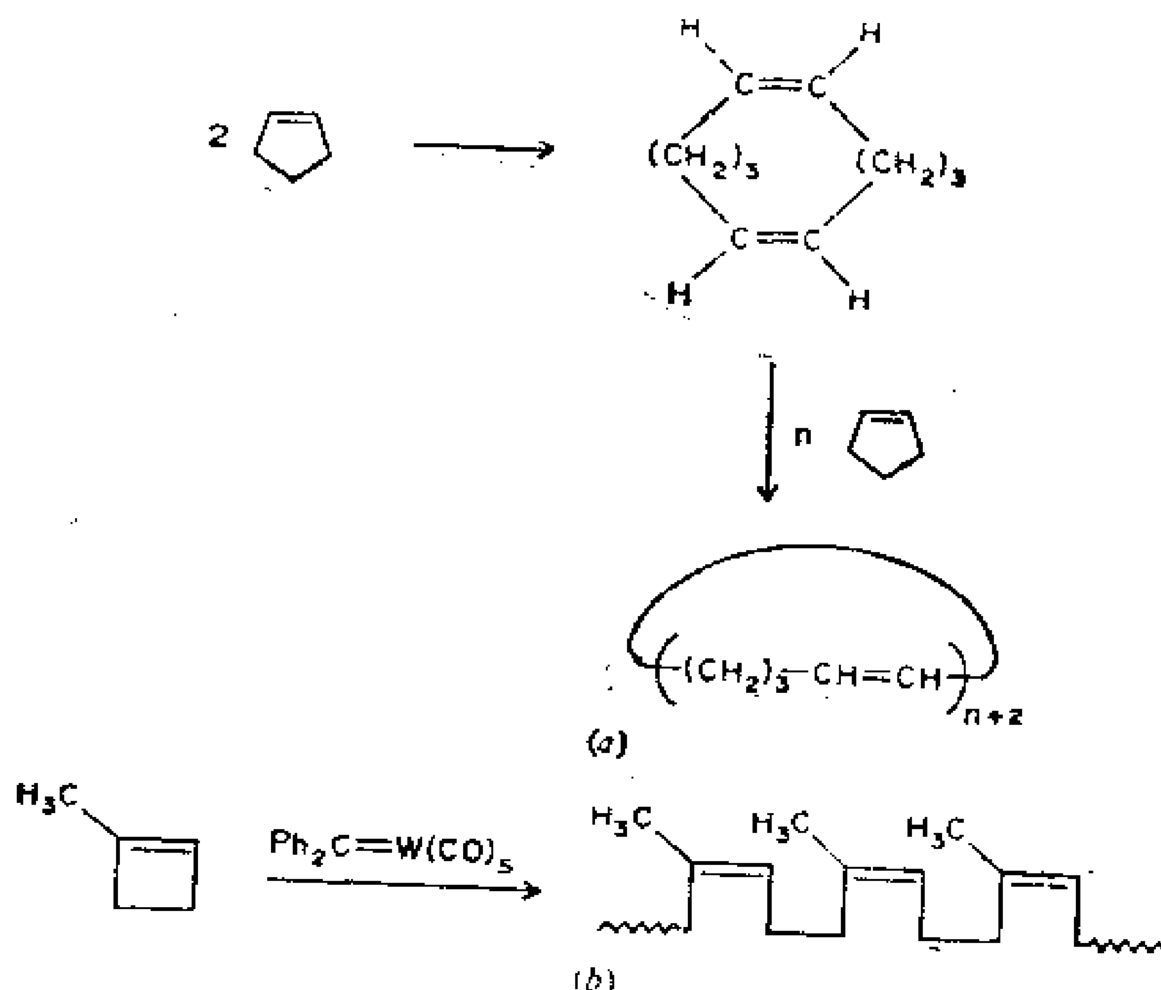
(a) 烯烃插入历程；(b) 烯烃的置换反应形成金属环丁烷；
(c) 聚丙烯生成中的金属环丁烷中间体。

图14.29 Ziegler Natta催化反应

14.30 环烯烃的开环聚合 Ring Opening Cycloalkene Polymerization

某些特定环烯烃经聚合反应转变为链状多烯聚合物。

实例：假定开环聚合是通过卡宾中间体（见12.47 烯烃的置换反应）并且被六氯化钨、二乙基氯化铝及乙醇三者的适当比例结合物所催化。环戊烯聚合生成一种弹性体，商业上称做聚戊体。1-甲基环丁烯在一种卡宾配合物$(C_6H_5)_2C=W(CO)_5$的存在下进行聚合。得到产物具有基本上象顺-1,4-聚异戊二烯的结构，它属于全同立构聚合物。



（a）从环戊烯制备聚戊体；
（b）从1-甲基环丁烯生成顺-1,4-聚异戊二烯

图14.30 开环聚合

14.31 聚合度 Degree of Polymerization

聚合物的单体重复单元数目，例如，聚乙烯 $-\!\!\!(CH_2-CH_2)\!\!\!-_n$ 中的下标 n。

14.32 区域专一性聚合 Regiospecific Polymerization

一种聚合过程，其中链的增长是通过在单体的一个有利位置上连续加成来进行。

实例：取代乙烯基聚合物的头—尾定向（见 14.07）就是区域专一聚合作用的结果。

14.33 聚合物的分子量 Molecular Weights of Polymers

聚合物的任何微量样品都含有各种分子量的长链的混合物。因此，用实验方法只能测得一个平均分子量。也就是说样品中有比分子量平均值大的和小的链。但是，应该注意的是有各种不同类的平均值。

14.34 数-均分子量 $\overline{M}_n$. Number-average Molecular weight, $\overline{M}_n$

用一种能反映样品的依数性（即在已知重量样品中的分子数目）的实验方法，测得的是数-均分子量 $\overline{M}_n$。在一种聚合物样品中的摩尔总数是由存在的每一种聚合分子的摩尔数N_i组成的所有分子品种摩尔数的总和：

$$\sum_{i=1}^{\infty} N$$

样品的总重w，是各种分子重量的总和，对于每一种分子i说，$w=N_i$乘以它的分子量M_i。

$$w=\sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

数-均分子量等于每摩尔样品的重量：

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

实例：假定聚乙烯的样品中只有两种分子。其存在的量如下：4 摩尔的五聚体（分子量 = 5 × 28 = 140）及 9 摩尔的十聚

体（分子量 = 10 × 28 = 280）：

$$\overline{M}_n = \frac{4(5 \times 28) + 9(10 \times 28)}{4 + 9(=13)} = 237$$

$\overline{M}_n$值对于聚合物中低分子量品种的百分率变化是非常敏感的，而对于高分子量品种的百分率改变则比较不敏感。取决于依数性的一般分子量测定法有蒸气压的降低，沸点的升高以及渗透压。聚合物溶液的分子量大都是用各种渗透压法测定的。

14.35 重均分子量 $\overline{M}_w$ Weight-Average Molecular Weight $\overline{M}_w$

用光散射技术测定分子量的实验方法，是根据下列事实，即散射强度与颗粒质量的平方成正比。$\overline{M}_w$ 的计算公式如下（各符号意义同14.34）：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

实例：假定与前节相同的样品。

$$\overline{M}_w = \frac{4[(5 \times 28)^2] + 9[(10 \times 28)^2]}{4(5 \times 28) + 9(10 \times 28)} = 255$$

注意$\overline{M}w$几乎总是大于$\overline{M}_n$。$\overline{M}_w$对于高分子量聚合物的分数变化非常敏感。$\overline{M}_n$ 及 $\overline{M}_w$ 的差别也可通过比较它们的数值大小加以说明。因为，一方面是在一种聚合物中存在着浓度相等的两种分子，另一方面存在着重量相等的同样两种分子。从表中可看出，等摩尔混合物的数均分子量等于重量混合物的重均分子量。

表 14.35 品种A（分子量 = 40,000）及品种B（分子量 = 100,000）的组合

分子量	等摩尔	等重量
$\overline{M}_n$	70,000	57,143
$\overline{M}_w$	82,857	70,000

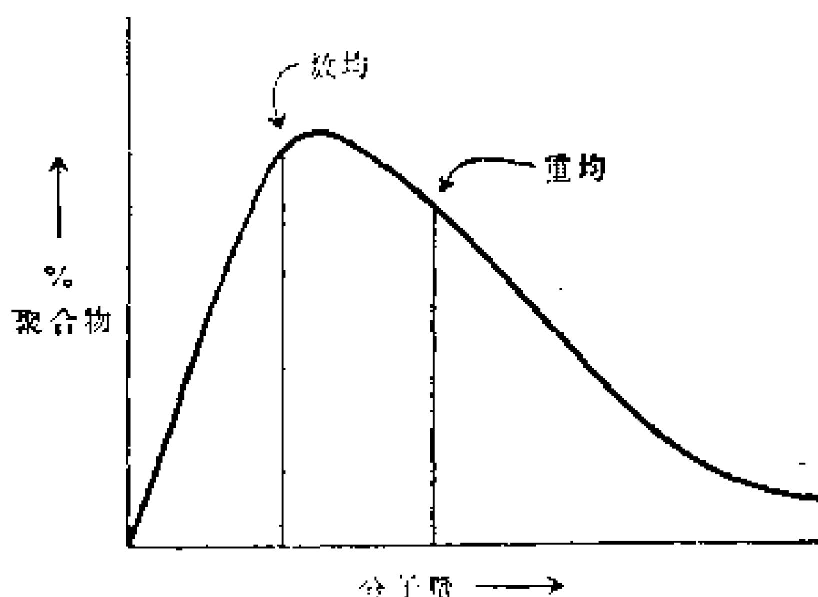


图14.35 聚合物中分子量的分布

14.36 低密度聚乙烯 Low-Density Polyethylene

一种带支链的聚乙烯，为部分晶态，约 115℃熔化，密度 0.91～0.94克·厘米$^{-3}$。其支链可以长到与主链相同，或者短到只有1～4个碳原子。但大多数短支链为乙基及 *n*-丁基。低密度聚乙烯可在1000～3000大气压下，用痕量氧引发聚合制备。

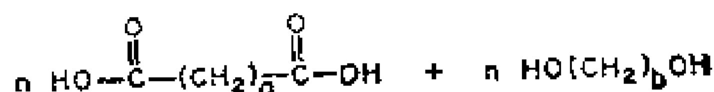
14.37 高密度聚乙烯 High-Density Polyethylene

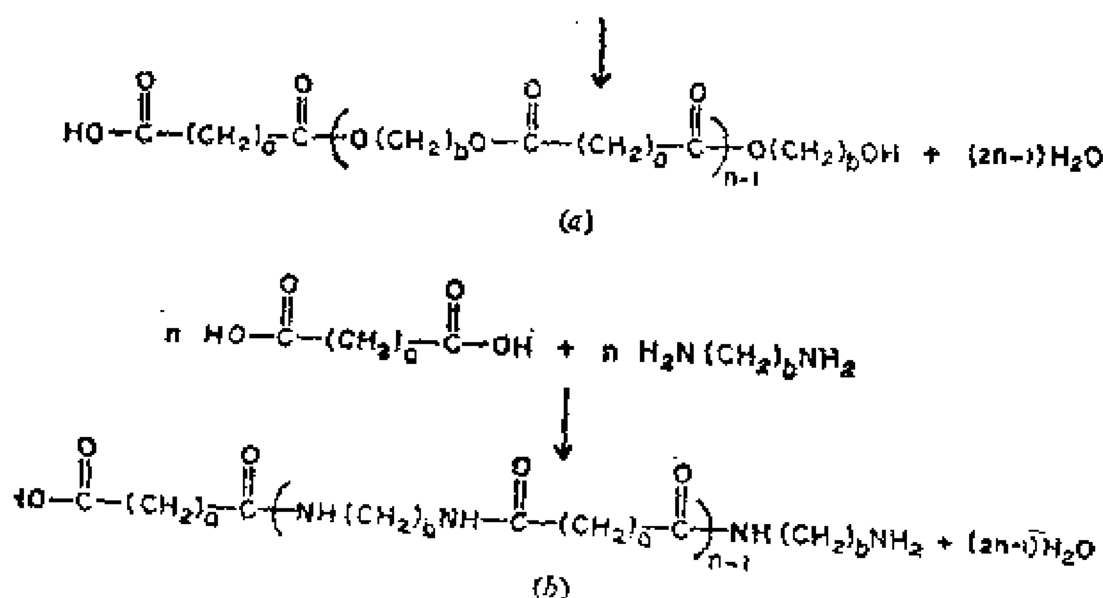
基本上是线型聚合物，高度晶态，熔点约135℃，密度0.95～0.97克·厘米$^{-3}$。高密度与低密度相比，前者具较强拉力和硬度，常用Ziegler-Natta催化法制备（见14.29）。

14.38 缩合聚合物 Condensation Polymer

双官能团单体相互作用，分子间失去小分子（如水或醇等）而得到的一种聚合物。

实例：聚酯及聚酰胺，见下图。





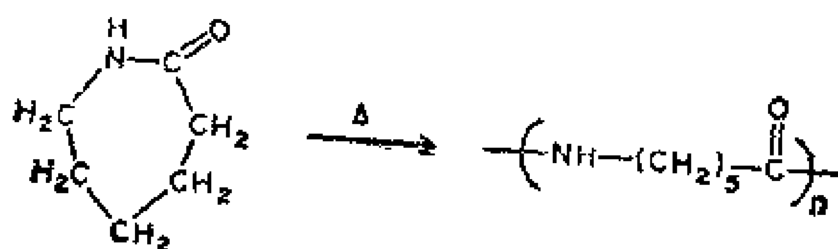
(a) 聚酯 (a=4, b=2), 聚己二酸乙二醇酯; (b) 聚酰胺 (a=4, b=6),聚 (六亚甲基己二酰胺, 尼龙66)

图14.38 缩合聚合物

14.39 尼龙 Nylon

任何一种长链的合成聚酰胺聚合物的俗名。几乎所有的尼龙都能拉成细丝，其中结构主链定位在细丝轴的方向。

实例：聚酰胺尼龙常以两位号码标志之。这两个号码依次指出二胺组分及二元酸组分中的碳原子数目。上图中由己二胺与己二酸制得的是尼龙66。聚酰胺也可由ω氨基酸制得，此时只需要一个号码为标志。ε-氨基己酸或其内酰胺自身缩合的尼龙，称为尼龙6。内酰胺的聚合反应需要少量引发剂(如水)。尼龙3，4，6（贝纶），7（耐纶），8，11（丽绚）及12均有经济价值，并且可从内酰胺或ω-氨基酸制得。



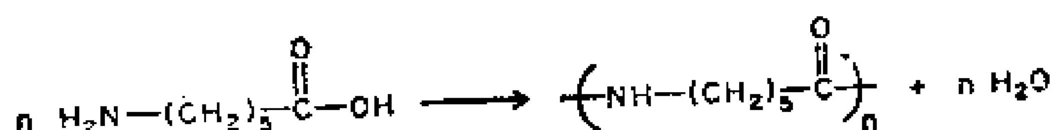


图14.39 聚（ε-已内酰胺）尼龙6。

14.40 塑料 Plastics

聚合物材料经过模塑技术制得的成品。材料不论是纯品或是带有适当添加剂的均称为树脂。在加工为塑料的过程中，通常将树脂加热并（或）加压。

14.41 增塑剂 Plasticizer

一种挥发性较小的惰性化合物，常机械地混入聚合物中以增加其柔性和可塑性。

14.42 热塑性塑料 Thermoplastics

具有加热软化和冷却硬化的性质的塑料。其中的聚合物多为线型聚合物。它们没有或只有很少量的交联并在有机溶剂中易溶解或显著膨胀。

14.43 热固性塑料 Thermosetting Plastics

能够持久硬化，加热不再软化的塑料。它们含有交联聚合物的网状结构，贯穿在整个塑料物件之中，使之对热稳定并不溶于有机溶剂。

实例：苯酚—甲醛塑料是第一个发现的热固性材料。根据

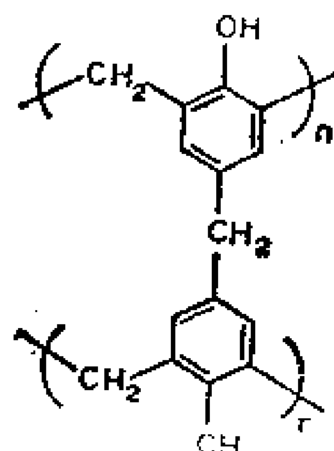


图14.43 电木的结构

发明人 L.Baekeland (1863—1944)，故称之为“Bakelite”(贝克莱)。中文俗名“电木”。

14.44 模塑 Molding

一般在加热加压下，将粉碎的塑料注入模腔（模壳）或塑模中，使之成型。

14.45 压缩模塑 Compression Molding

将聚合物放入固定的模塑腔中，把配合膜压在聚合物上，同时加热使模塑料成型。热塑性及热固性聚合物都可使用压塑法。但是在使用前一种材料时，必须在解除压力前，先将模型冷却。

14.46 注射模塑 Injection Molding

加热聚合物使模塑成型。通常在带有柱塞的圆筒中，将聚合物加热直到具流动性。然后在液压下，从喷嘴挤到一个相当冷的封闭模腔中。这种注塑技术适用于大多数热塑性材料。

14.47 环氧树脂 Epoxy Resins

将过量的3-氯-1，2-环氧丙烷（即表氯醇）与一种二羟基化合物进行缩合，即得到分子量相当低的聚合物。常用的二羟基化合物是2,2-双（对-羟苯基）丙烷，俗称双酚A。

实例：下列缩合反应的产物分子中存在有环氧端基。它们在下一步的固化处理中，与亲核化合物（醇、酸或胺）反应。

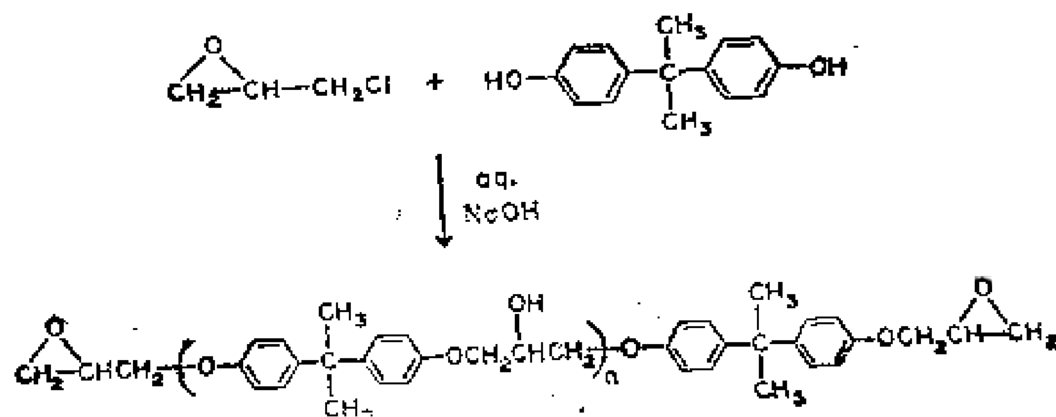


图14.47 环氧树脂的形成

所得产物作为家用粘合剂，环氧树脂与固化树脂（通常为聚胺）分别包装，使用前混合。

14.48 泡沫聚氨酯（聚氨基甲酸酯） Foamed Polyurethanes

在形成聚氨酯聚合物的同时，有二氧化碳放出。其反应式如下：



$$R—N=C=O + H_2O \longrightarrow RNHCO_2H \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

在聚合过程中，放出的气体使产品发泡，得到的是具多孔结构的聚合物。

实例：此类中最简单的一种见下列反应式。将聚二醇及过量二异氰酸酯加水（或羧酸）处理（叔胺催化剂作用下），发生一系列化学反应。由于在自由的异氰酸酯基团还存在时，已有氨基形成。二者反应得到二取代脲。同时碳链增长。氨基甲酸酯和脲的氮上质子也可以与游离的异氰酸酯基团反应产生交联现象。能够制得挠性或刚性的氨基甲酸酯泡沫体，后一种形式是高度交联的、非常硬并有高强度。

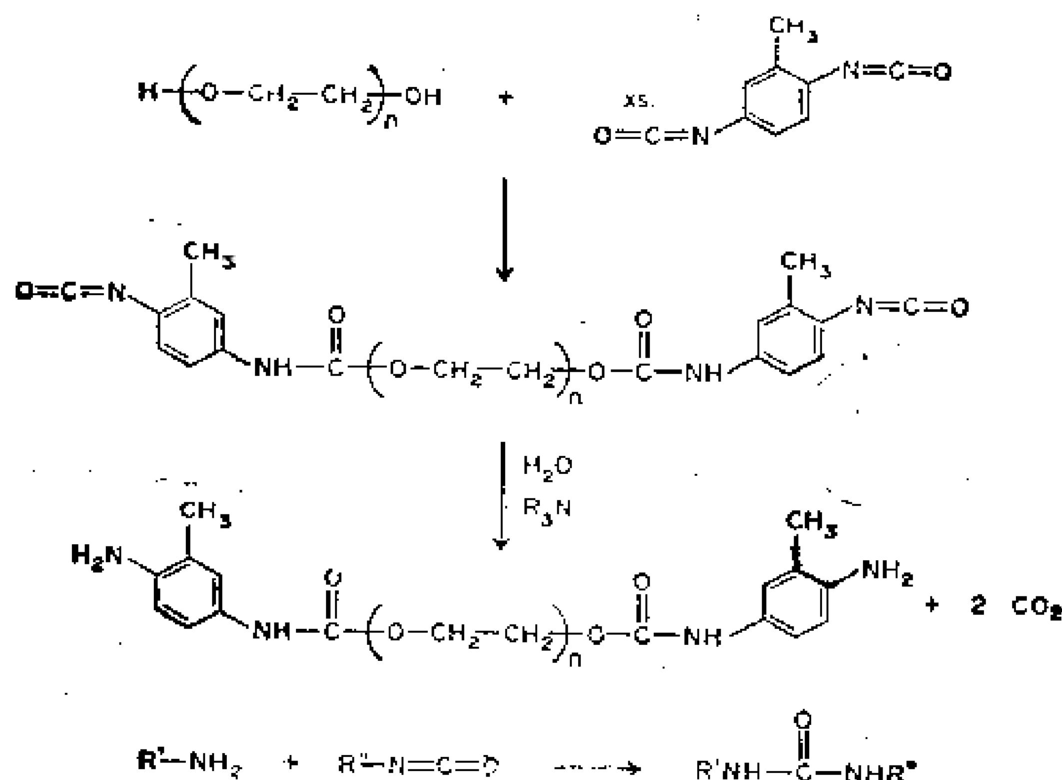
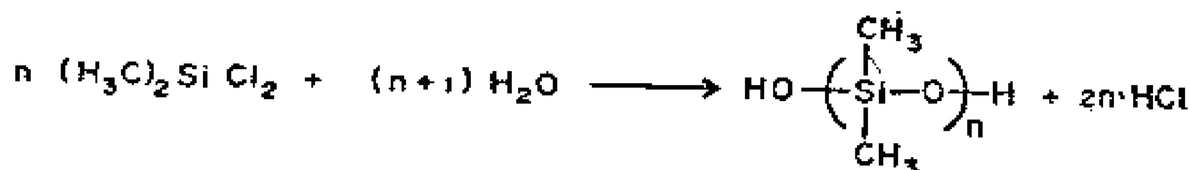


图14.48 形成聚氨酯泡沫体的反应

14.49 聚硅氧烷 Silicones

硅烷醇分子间缩合产生的含Si-O-Si键的低分子量聚合物。原料硅烷醇则是卤代硅烷的水解产物。

实例：作为代表物的硅油是按下图中反应制得。硅氧烷不被水润湿，因之可用于防水。它们有优良的低温特征（即在低温时，不能变粘也无结晶性）。在高温则具突出稳定性。



$$n\ (H_3C)_2SiCl_2 + (n+1)\ H_2O \longrightarrow HO\!\left(\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ Si\\ |\\ CH_3\end{array}\!-O\right)_n\!H + 2n\cdot HCl$$

图14.49 硅氧烷（又称硅酮）的形成

14.50 纤维 Fibers

能纺成织物的天然或合成的细长线状材料。它们的特征是在经度方向（纵向）拉伸张力很强。将物质划分到纤维这一类的标准是相当任意的；通常把纤维看作是一种长度大于直径至少一百倍的物质。当然，人造或合成纤维可以制成长度与直径是所需要的任何比例。

实例：棉、毛、丝和亚麻等纤维具有长度为直径的1000到3000 倍。较粗的黄麻和大麻纤维，其长度是直径的 100—1000 倍。一种纤维的聚合物分子至少必须长100nm（当拉伸时），所以它的分子量在10,000以上。

14.51 动物纤维 Animal Fibers

由动物或昆虫制造的蛋白质所组成的纤维，主要有羊毛及丝。

14.52 毛 Wool

某些动物（主要是绵羊）的毛。它是由20种不同的氨基酸分子所组成的蛋白质。一般地说，毛纤维主要是由相互作用的蛋白质链高度交联组成。其相互作用包括氢键、硫桥或盐类结构的离子间作用（$RCOO^- \cdots \overset{+}{N}H_3R'$）、或是几种作用的联合。

14.53 丝 Silk

蜘蛛、蝴蝶及蛾类产出的纤维状蛋白质。蚕蛹提供了极大部分纺织工业用的丝。这种丝是由高度定向的纤维状蛋白质叫做丝心蛋白所组成。丝心蛋白有大量（86%）的小分子氨基酸如甘氨酸、丙氨酸及丝氨酸。

14.54 皮革 Leather

大多数动物皮、骨及肌肉含有叫做胶原复合的蛋白质。胶原中脯氨酸及羟基脯氨酸含量高，并且与嵌段聚合物相象。将动物皮鞣制为革的过程，就是在一股股胶原之间引入稳定的交联结构。甲醛是最简单的鞣制剂之一。

14.55 植物纤维 Vegetable Fibers

从植物的茎、叶及种子皮得到的纤维。它的主要成分是一种聚合物，纤维素（见6.50）。

14.56 棉花 Cotton

从棉属植物*Gossypium spp*.的种籽中得到的纤维素纯品，它是一种部分晶形的聚合物，在晶胞中有四个纤维二糖单元。用热的稀无机酸水解棉花的最终产物是D-葡萄糖。

14.57 纺丝（纱）Spinning

将大块聚合材料转变为纤维状的过程。有干纺、湿纺及熔纺等加工方法。由于邻近链上极性基团间的分子相互作用，纺丝过程产生分子的定向。

14.58 旦 Denier

相当于9000米纤维的重量克数的纺纱体体积。从喷丝嘴喷出的细丝可以是2或3旦。将这些丝合并为线后所得体积从15到500旦。旦的数值愈小，纺线愈细。

14.59 人造丝 Rayon

将纤维素设法溶解后，使之沉淀再生所得的纤维。所以人造丝是一种再生纤维素。制备粘胶法人造丝是将纤维素中的羟基与二硫化碳在苛性碱中反应，生成黄原酸酯。当这个溶液

喷入酸性介质浴中时，上述变化逆转，纤维素即凝聚出来。

实例：用二硫化碳处理纤维素如棉籽绒，并将混合物溶于3% NaOH 中，得到粘稠溶液称为粘胶。经过一定放置时间使之老化后，再通过喷丝头到$NaHSO_4$ 及添加剂的浴中，即得再生纤维素。其反应过程如下图。用铜氨溶液（由硫酸铜与氨制得）处理纤维素也可使之溶解，所得的溶液喷入酸性凝聚浴即得铜氨嫘萦（人造丝的一种）。



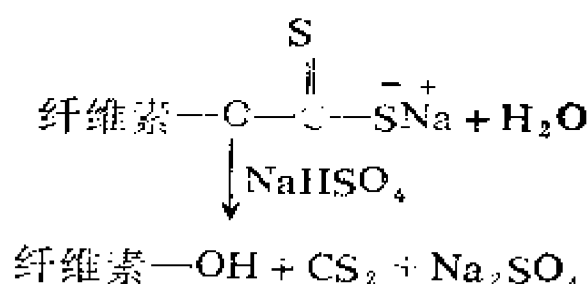


图14.59 制备粘胶人造丝的反应

14.60 合成纤维 Synthetic Fibers

结晶形聚酰胺、聚酯、聚丙烯腈、聚烯、聚氨酯以及几乎所有的聚乙烯型聚合物均可纺为纤维。它们都是合成纤维。接枝聚合物也可纺丝。

实例：一些合成纤维的商品，结构及名称见表 14.60。能制成纤维的合成聚合物的特征是，抗拉强度大和韧性模数大。某些合成纤维除具上述性质外，还有突出的抗热性，因而可用作生产轻型的强化材料的原料。俗称芳酰胺（Aramids） 的芳香聚酰胺即属于此类。其中之一，聚（对苯甲酰胺）即Kevlar，表14.60，可以加工为电缆及绳索。它们比直径相同的钢丝断裂应力高得多，而重量只有后者的六分之一。大多数碳素纤维是用丙烯酸类纤维在控制的热处理下制得。如将丙烯酸类纤维在空气中，200—300℃时加热，并保持在压力下以完成定向作用。然后在惰性气体中逐渐加热到1500℃，使氧化的纤维碳化。最后，再热到2500～3000℃，使碳元素石墨化。

表 14.60 一些市场上的合成纤维

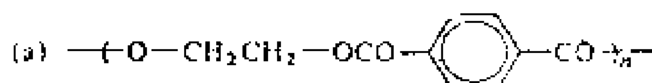
1. 聚酰胺类

(a)  尼龙 6

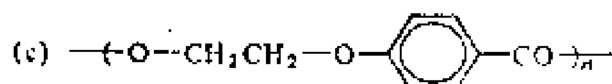
(b)  尼龙66

(c)  Qiana

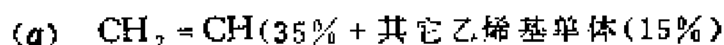
2. 聚酯类

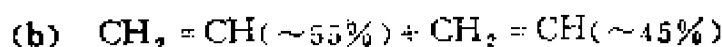
(a)  特丽纶

(b)  Kodel

(c)  A-Tel

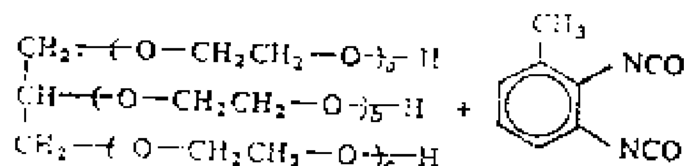
3. 丙烯酸类纤维及改造丙烯酸类纤维

(a)   奥纶

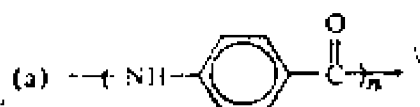
(b)    代涅尔

4. 弹性纤维

(a) 聚氨基甲酸酯

 弹力纤维

5. 芳酰胺类

(a)  Kevlar

14.61 弹性体 Elastomers

具有类似橡胶的弹性的聚合物的通称。它们在张力下可被拉伸百分之几百；解除张力后，则又快速收缩、恢复原状。此收缩力是基于体系的熵，因为拉伸状态的聚合物倾向于恢复它的最稳定构象。

14.62 橡胶 Rubber

从多种植物和树木的白色体液或乳胶中分离出的一种聚合物的名称。Joseph Priestley (1733～1804) 用之拭擦铅笔字迹，故名。（"rub"，擦净之意）。现今，橡胶的一般意义是具弹性的物质，而不问其来源为何。

14.63 天然橡胶 Natural Rubber

从天然来源如树和其它植物中分离得到的橡胶。主要工业来源是橡胶树 Hevea brasiliensis。天然橡胶是异戊二烯聚合物$\leftarrow CH_2—C(CH_3)=CH—CH_2 \rightarrow$。双键的构型为顺式（或Z-）。



图14.63 天然橡胶聚合物

14.64 杜仲胶 Gutta-percha

由某些特定植物的胶乳细胞中获得的天然橡胶。它也是异戊二烯聚合物，但双键的构型为反式（或E-）。与非对映异构的全顺式天然橡胶相反，杜仲胶是硬的和角质的。

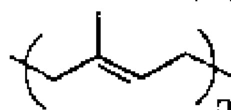


图14.64 杜仲胶

14.65 硫化作用 Vnlcanization

最初，橡胶中的烃与硫元素在约150～200℃反应产生链间的含硫交联。这个方法（Charles Goodyear,1800—1860）赋予橡胶以挠性、不溶性和弹性。一般说来，任何一种能引起线型橡胶聚合物之间形成交联的试剂，例如某些过氧化物都是硫化

剂。而叫做强化剂的粉末填充物如碳黑加到硫化橡胶中可使之具耐磨及抗撕裂性。这样处理得到的橡胶用于轮胎生产工业。

14.66 合成橡胶 Synthetic Rubbers

以二烯或烯为原料，合成制得的具橡胶特征的聚合物。其它还有聚氨酯、氟化烃及聚丙烯酸酯等可以用于合成制备具特殊性能的橡胶。

实例：苯乙烯—丁二烯（SBR）是一份苯乙烯和三份丁二烯（以重量计）的游离基共聚合产物。丁二烯聚合时有80% 1,4-加成和20%的1,2-加成。其1,4-加成物中，双键的反式构型占80%。它属于无规共聚物的一类，见下图。一些工业合成橡胶类型，列于表14.66。

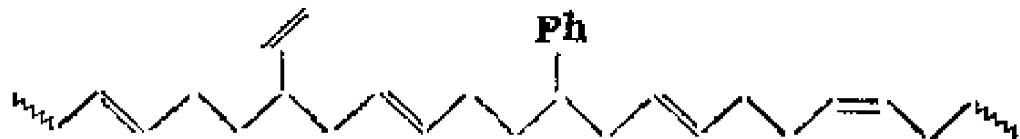


图14.66 丁二烯-苯乙烯共聚物链的一部分

表 14.66 一些工业合成橡胶

名称	单体
布纳S（SBR）	1,3-丁二烯，及苯乙烯
氯丁橡胶	2-氯-1,3-丁二烯
顺-聚丁二烯（BR）	1,3-丁二烯→1,4-加成（大部分）；(Z)
顺-聚异戊二烯（IR）	异戊二烯→1,4-加成（惟一），(Z)
丁基橡胶（GRJ）	异丁烯（酸催化）
布纳N(NBR)	1,3-丁二烯（2份）+丙烯腈（1份）
乙烯-丙烯橡胶（EPR）	乙烯（60份）+丙烯（40份）
聚硫橡胶（ST）	1,2-二氯乙烷 + Na_2S_4→ $HS(CH_2CH_2SSSS)_nCH_2CH_2SH$
硅酮橡胶	$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{数步} {+}Si(CH_3)_2{-}O{+}_n$
Tygon	聚氯乙烯 + 特殊增塑剂

14.67 泡沫橡胶 Foamed Rubber

与一种化合物混合后的橡胶，加热软化，同时放出气体如氮气，并形成低密度、充满气泡的蜂窝状橡胶。最常用来做放氮前体的是热不稳定的 *N*,*N*′-二亚硝基五甲烯基四胺（见下图）。在氮逸出后，所得产物起交联剂的作用。

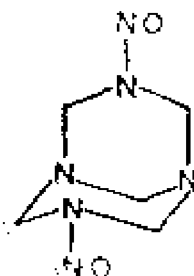


图14.67 用于制备泡沫橡胶的氮气前体（*N*,*N*′-二亚硝基五甲烯基四胺或3,7-二亚硝基-1,3,5,7-四氮双环[3.3.1]壬烷）。

14.68 弹性纤维 Elastomeric Fibers

具弹性的纤维。此类中最常见的是聚氨（基）(甲酸)酯(见14.09)。它们是由聚多醇(见下图)及二异氰酸酯制得。

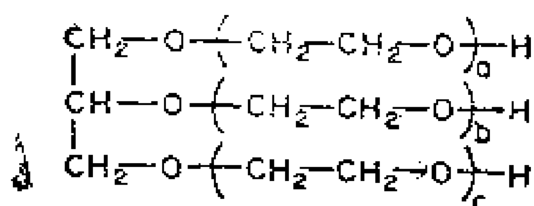


图14.68 用来制备聚氨酯弹性纤维的聚多醇

14.69 聚磷氮烯 $\leftarrow N=PX_2 \rightarrow_n$ Polyphosphazenes

虽然这类结构的早期聚合物完全是无机的（X = Cl），但卤素可以被有机基团所置换；而且现在已经有了一大群含有机基团的这类聚合物(例如，X = CH_3，OR，OCH_2CF_3，$NHCH_2COOC_2H_5$)。

实例：聚磷氮烯可通过NH_4Cl与PCl_5的反应制得（见下图）。所有的氯原子可被烷氧基或芳氧基置换。生成聚（双

（烷氧基或芳氧基）〕磷氮烯。这类聚合物有不一般的性质，特别是高度韧性。

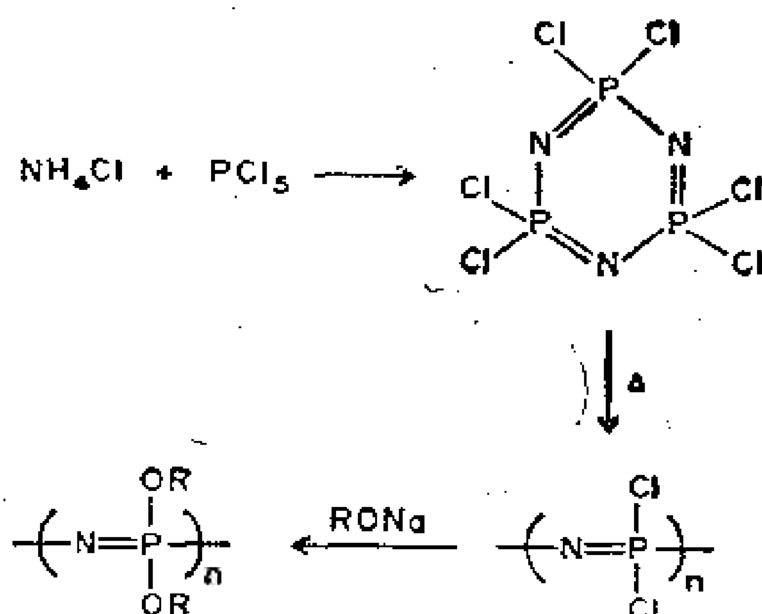


图14.69 聚〔双（烷氧基或芳氧基）〕磷氮烯的制备

中外人名对照表

Baekeland, L.	贝克兰
Goodyear, C.	古德耶耳
Michael, S.	迈克尔
Natta, G.	纳塔
Priestley, J.	普瑞士特列
Ziegler, K.	齐格勒

第十五章　矿物燃料、合成气及某些工业生产过程

Fossil Fuels, Synthesis Gas and Some Industrnal Processes

本 章 目 录

15.40　燃料电池

15.01　石油　Petroleum

由多种有机化合物（主要为烃）组成的，油状，带色（根据来源由琥珀色到黑色）的复杂液体混合物。它存在于地面下，并一般认为是由海洋中腐败的有机物质演变而成。

15.02　原油　Crude Oil

从地下开采出来，未经加工处理的石油。原油常常直接分馏，所得各种馏分如下表所示。

表 15.02　原油的组成

沸点范围，℃	馏分名称	比重
30—180	汽　油[a]	0.75
150—260	煤　油[b]	0.78
180—400	粗柴油[c]	0.84
	燃料油[d]	0.96

a　直接从原油得到的汽油馏分，叫做直馏汽油或石脑油。

b　常用为空间加热器的燃料。

c　用作柴油机燃料。

d　通常多减压分馏处理，所得馏分用为家庭燃料，残余物则供应发电厂锅炉使用。

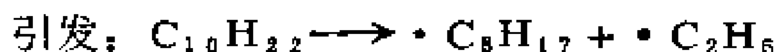
15.03　含硫原油　Sour Crude

含相当量硫化合物的原油，其含硫量由0.1%到1.5%随石油产地而异。此种原油需要特殊精炼技术。

15.04　热裂　Thermal Cracking

通过加热使原油各组分的分子量降低。热裂的目的是产生一种含大量乙烯及丙烯的混合物。热裂条件为，温度750—900℃，短暂接触（0.1—0.5秒），与水蒸汽混合以降低原料分压；然后快速冷却。

实例：热裂反应为游离基链锁历程，包括引发、增长、终止等阶段，见下图。通蒸气时，叫做蒸汽热裂。蒸汽稀释有利于单分子过程，使链终止速度减慢。此时如将温度升至1200℃以上，则主要产物为乙炔。这是因为与其它烃不同，乙炔的生成自由能随温度升高而降低。

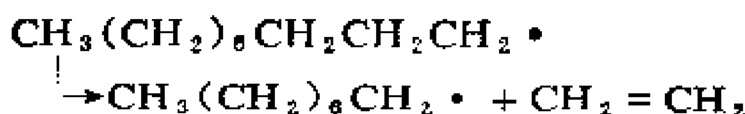


引发：$C_{10}H_{22} \longrightarrow \cdot C_8H_{17} + \cdot C_2H_5$

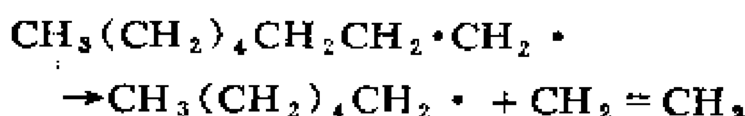


增长：$\cdot C_2H_5 + C_{10}H_{22} \longrightarrow C_2H_6 + \cdot C_{10}H_{21}$

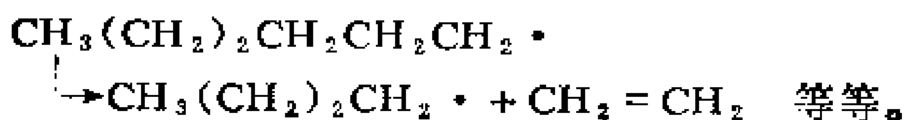
β-断裂



$CH_3(CH_2)_6CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3(CH_2)_6CH_2\cdot + CH_2=CH_2$

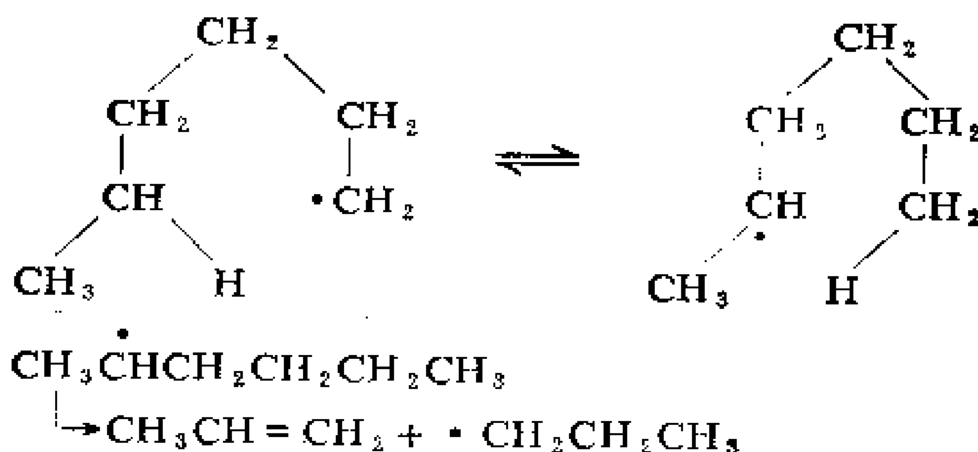


$CH_3(CH_2)_4CH_2CH_2\cdot CH_2\cdot \longrightarrow CH_3(CH_2)_4CH_2\cdot + CH_2=CH_2$



$CH_3(CH_2)_2CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_2\cdot + CH_2=CH_2$ 等等。

还有



$CH_3\dot{C}HCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH=CH_2 + \cdot CH_2CH_2CH_3$

以及



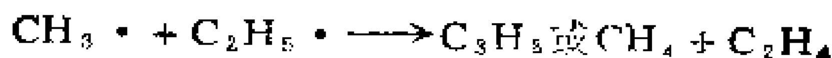
$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2=CH_2 + H\cdot$



终止：$2H\cdot \xrightarrow{\text{器壁}} H_2$



$2CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6$



$CH_3\cdot + C_2H_5\cdot \longrightarrow C_3H_8$ 或 $CH_4 + C_2H_4$

图15.04 热裂过程中的典型自由基热解反应

15.05 催化裂解 Catalytic Cracking

将原油的各馏分在450—600℃通过一种活泼催化剂，也可达到降低分子量的目的。催化剂一般为具强酸作用的晶形沸石（见15.06）。这种裂解反应与碳阳离子中间体的形成有关。

实例：起引发作用的碳阳离子的产生，可通过下面途径，即催化剂夺取烷烃中氢负离子，或烯烃（热化学反应产物）与催化剂表面的质子结合。碳阳离子发生 β- 断裂得到伯碳阳离子，后者进行1,2-氢负离子迁移转变为较稳定的仲碳阳离子；再行β-断裂即得到烯烃。上述机理解释了催化裂解中大量丙烯的存在。热裂解则是游离基反应，但游离基不易发生类似的1,2-迁移；所以主要得到乙烯，虽然也有β-断裂产物或其它可能反应。见图15.04。

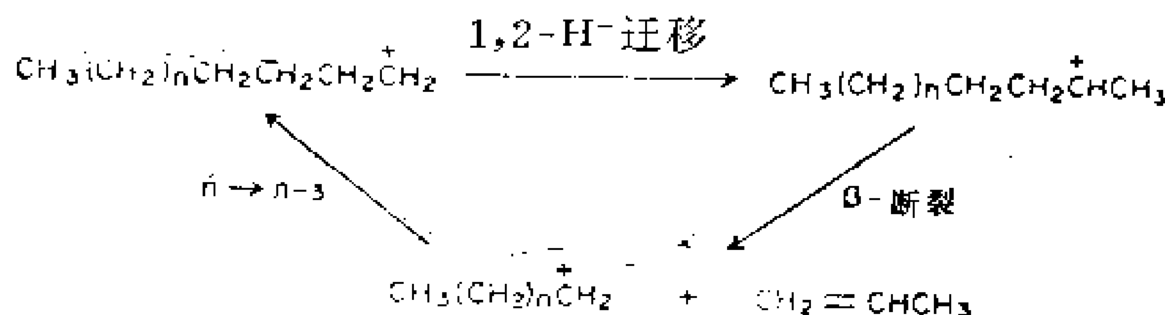


图 15.05 催化裂解的碳阳离子机理

15.06 沸石 Zeolites

一大类天然产的晶形铝硅酸盐矿物。其结构为三维网状的四面体以共有氧原子连接起来。它们的分子式可用铝和硅两种氧化物表示为 $M_{x/n}[(AlO_2)_x\cdot(SiO_2)_y]\cdot mH_2O$。式中 M 为 n 价的阳离子，m是水分子的数目，x＋y则为单位晶胞中的四面体总数。四面体的骨架形式有均匀孔道的结构。这些孔道具有可容纳多种中性分子的空间（只要分子截面的直径在一定范围内）。因为只有一定大小的分子能出入孔道，故造成石油产物的被吸附选择性。沸石的阳离子位于孔道口附近，因而阳离子的变化使孔径及吸附特征随之改变。沸石可用为离子交换树

脂、包合试剂、干燥剂和催化剂。目前所用大多数沸石是合成制得。它们又可称为分子筛。

15.07 异相催化 Heterogeneous Catalysis

一种催化体系，其中催化剂组成一个独立相。此种催化剂多为固体，而反应及产物则是气体或液体。催化反应在催化剂的表面发生，所以反应速率与表面面积关系很大。

15.08 均相催化 Homogeneous Catalysis

一种催化体系，其中催化剂与所有反应物都以分子形式分散在单相中。

15.09 双功能性催化剂 Dual Function Catalyst

具有两个催化作用点，所以能够催化两种不同反应的催化剂。

15.10 加氢裂解 Hydrocracking

在约450℃及150—200气压的氢存在下，进行的催化裂解过程。

15.11 重整 Reforming

将原油分馏得到的产物通过一种双功能性催化剂，以完成由脱氢、异构化和加氢裂解联合的反应。其目的是制备高质量的汽油，所以选择合适操作条件以便得到最高芳香物含量，如典型的是500—525℃及10—40气压。长期以来认为优良的催化剂是以大表面面积的纯氧化铝为载体的金属铂（0.3—1.0重量%）。铂起到氢化-脱氢反应的催化作用，氧化铝是催化异构化反应的Lewis 酸。另外，它们都可能催化加氢裂解反应。经过重整的燃料（也叫重整物）的辛烷值由 60 提高到100。近十年来，由Pt-Rh组成的双金属催化剂逐渐取代单金属催化体系。

实例：C-6烃的典型重整反应见表15.11。

表 15.11 C-6烃在500℃时的重整反应

反　应	K^a	$\Delta H\ mol^{-1}$	
		千　焦	千　卡
环己烷 ⇌ 苯 $+ 3H_2$	6×10^5	221	52.8
CH_3-环戊烷 ⇌ 环己烷	8.6×10^{-2}	−15.9	−3.8
$CH_3(CH_2)_4CH_3 \rightleftharpoons$ 苯 $+ 4H_2$	7.8×10^4	266	63.6
$CH_3(CH_2)_4CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH\text{-}CHCH_3$ (CH 上连 CH_3)	1.1	−5.9	−1.4
$CH_3(CH_2)_4CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ (CH 上连 CH_3)	7.6×10^{-1}	−4.6	−1.1
$CH_3(CH_2)_4CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2 + H_2$	3.7×10^{-2}	130	31.1

a 分压的气压数。

15.12 烷基化物 Alkylate

烯烃与烷烃的酸催化反应（烷基化）产物。反应通过碳阳离子中间体，得到支链程度高、分子量低、辛烷值极高的烷基化产物。

15.13 辛烷值 Octane Number

反映汽油作为内燃机燃料时抗震性大小的数值。

15.14 加铅汽油 Leaded Gasoline

在汽油中加入小量四乙基铅液体用以提高其辛烷值。从甲醇及异丁烯可方便制得的甲基叔丁基醚（MTBE）将成为更广泛使用的辛烷值增高剂。

15.15 十六烷值 Cetane Number

相当于汽油的辛烷值的，衡量柴油质量的一种指标。

15.16 柴油机燃料 Diesel Fuel

在180—240℃沸腾的混合烃，其挥发性小于汽油。此外优等柴油所含芳香物少于汽油，而直链烷烃则多于汽油。

15.17 润滑油 Lubricating Oils

原油的高沸点部分（约375—475℃）经减压蒸馏所得产物。可用于降低机械部件运动的摩擦力。合成润滑油已日渐通用，其中具代表性的是1,10-癸二酸的酯类。

15.18 黄油 Greases

在石油的高沸点成分中加入金属皂，如硬脂酸锂或其它脂肪酸盐使之成粘稠状产物。

15.19 煤 Coal

埋葬地下的植物，经过地质年代长期热及压力的作用，发生化学变化及结块而得产物。由于形成来源为不同种类和数量的植物物质，加上混杂的矿物物质；还有埋葬前后的物理、化学变化也各异，所以从泥煤到无烟煤，它们在性质上有很大差异。

15.20 煤的工业分析 Proximate Analysis of Coal

分析项目有直接测定的水分、挥发性物质及灰分；还有计算得到的固定碳。水分是样品在104—110℃加热的失重。挥发性物质是加热到950℃的失重减去水的含量。灰分则为样品在高温（约1500℃）炉中燃烧后残余物重量。固定碳是100减去另三种数值（计算为百分数）之和的余数。

15.21 焦炭 Coke

烟煤在高温（约800℃）及无空气或极少量空气存在下，快速加热后所留下的残渣。在加热时，煤先软化并经过形成可塑体一步，除去挥发气体，即生成具多孔结构的焦炭。

15.22 Bergius 法 Bergius Process

在高温（约400℃）、高压（约200气压）下，将煤直接氢化，可得到液态产物，加工即成马达用燃料。第二次世界大战

中，德国用此法供应了运输及战斗所需燃料的一半以上。便宜的氧化铁是此法的催化剂，锡或锌的盐，如氯化物有较好的效果。

15.23 Pott-Broche 法 Pott-Broche Process

将煤的高沸点芳香溶剂混悬物在惰性气氛中加热到 450℃使之溶解或分散，再乘热过滤以除去灰分及惰性物，然后减压蒸馏回收溶剂。即得一种液态燃料。

15.24 氢-煤法 H-Coal Process

用催化加氢液化法将含硫量高的煤转化为锅炉燃料和合成油。

15.25 天然气及液化天然气 LNG, Natural Gas and Liquefied Natural Gas, LNG

一种气态的矿物油燃料。组成为 60—80% 甲烷，5—9% 乙烷，—18% 丙烷及 2—14% 高级烃。一般还有很少量的氮气、二氧化碳和硫化氢。此气态燃料冷却到 -150°，即得到便于运输和储存的催化天然气。

15.26 液化石油气，LPG Liquefied Petroleum Gas, LPG

由天然气或炼油厂回收的丙烷、丁烷混合物。

15.27 合成气 Synthesis Gas

在我国俗称水煤气，是由含碳原料与水蒸汽，在 950℃ 处理而得的氢气与一氧化碳的混合物



$$C(\text{无定形}) + H_2O(\text{气}) \longrightarrow CO(\text{气}) + H_2\ (\text{气})$$

15.28 甲烷化反应 Methanation

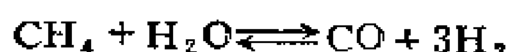
在约375℃时，合成气转化为甲烷



$$CO + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

15.29 水蒸汽重整 Steam Reforming

甲烷或其它低分子量烃催化转变为一氧化碳、二氧化碳及氢。其主要反应如下，



$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$



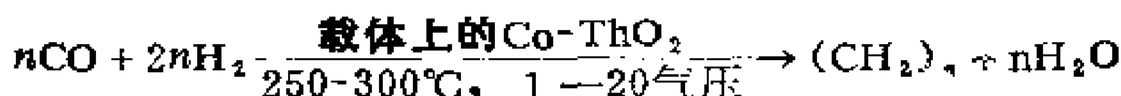
$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

15.30 汽油醇 Gasohol

汽油与乙醇混合物的缩写词。它是含 10% 体积乙醇的汽油。

15.31 Fischer-Tropsch 法 Fischer-Tropsch Process

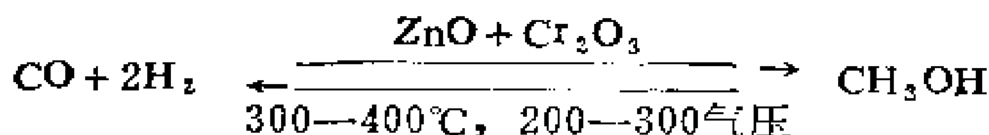
将合成气催化转化为烃及一些小分子量的氧化产物。



$$nCO + 2nH_2 \xrightarrow[250\text{-}300℃,\ 1—20气压]{载体上的Co\text{-}ThO_2} (CH_2)_n + nH_2O$$

15.32 甲醇的合成 Methanol Synthesis

在高温、高压及催化剂的作用下，合成气可高度选择性地转化为甲醇。

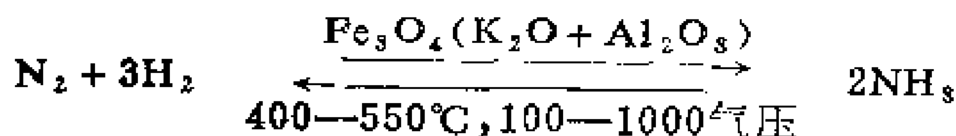


$$CO + 2H_2 \underset{300—400℃,\ 200—300气压}{\overset{ZnO + Cr_2O_3}{\rightleftharpoons}} CH_3OH$$

如改用效率较高的催化剂，则可在较低压力下进行。

15.33 氨的合成 Ammonia Synthesis

工业上，氨是以氮气与氢气为原料制得—Haber法。



$$N_2 + 3H_2 \underset{400—550℃,100—1000气压}{\overset{Fe_3O_4(K_2O + Al_2O_3)}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$

15.34 丙烯的氨解氧化反应 Ammoxidation of Propylene

在氧气和氨处理下，丙烯转化为丙烯腈的反应：



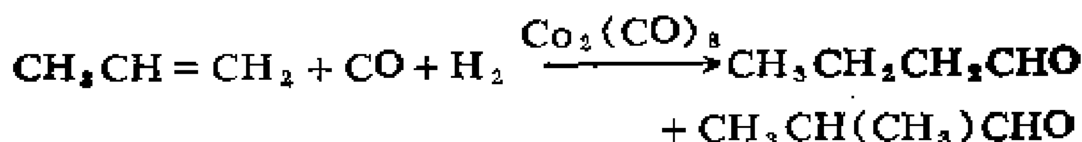
$$C_3H_6 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O$$

条件是450℃，10—20秒接触时间。催化剂是钼酸铋或氧化锑、以铀盐为促进剂。副产物有二氧化碳、丙酰腈、丙烯醛、丙酮及丙醛。

15.35 羰基化反应 Oxo Reaction

烯烃与合成气在钴（或铑）催化剂存在下的反应。它将烯烃转化为多一个碳原子的醛，所以也叫做氢化甲酰化（Hydro-

formylation）。



$$CH_3CH=CH_2+CO+H_2\xrightarrow{Co_2(CO)_8}CH_3CH_2CH_2CHO+CH_3CH(CH_3)CHO$$

通常的反应条件是将一种可溶性钴化合物加到烯烃中，然后与合成气在160—200℃及 200 气压下反应。总的情况可以看作是相应于在烯烃的双键两端加入H和CHO。此反应不但在工业生产醇上有重要意义，而且还是以包含过渡金属均相催化为主要反应的第一个例子。其活性催化剂为氢化四羰基钴 $HCo(CO)_4$。可用来得到直链和带支链的醛。催化循环过程的主要步骤见下图。

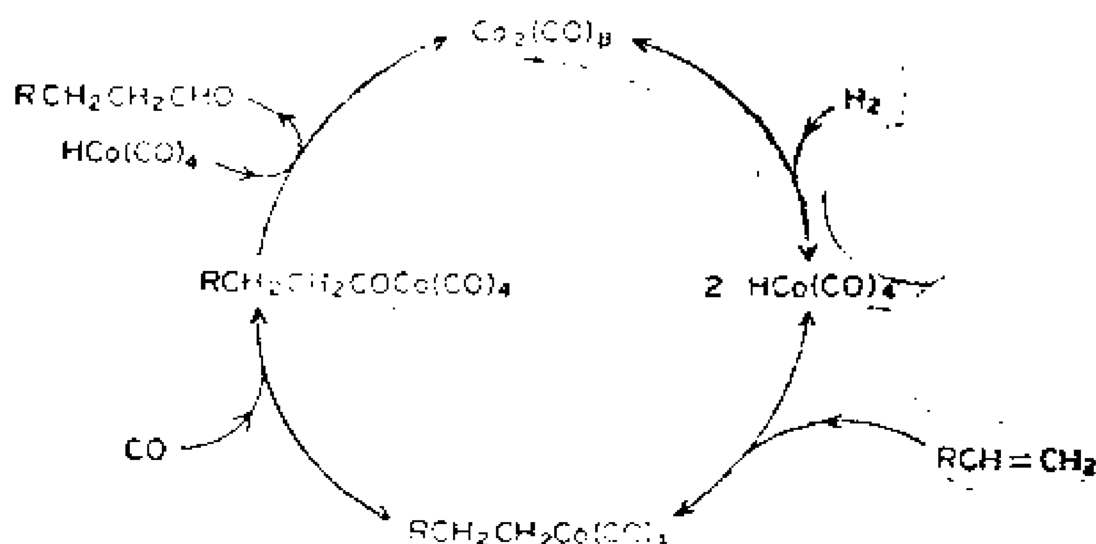
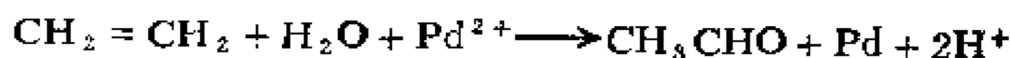


图15.35 烯烃的氢甲酰化催化路线简图

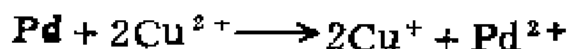
15.36 Wacker 法 Wacker Process

以 Pd^{++} 为氧化剂，在水溶液中，乙烯经催化反应，转变为乙醛。



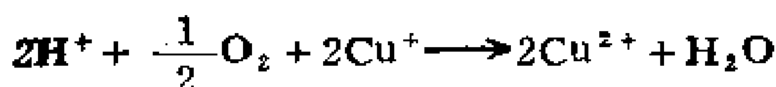
$$CH_2=CH_2+H_2O+Pd^{2+}\longrightarrow CH_3CHO+Pd+2H^+$$

与 Cu^{2+} 发生的双电子氧化还原反应可将 Pd^{2+} 回收：



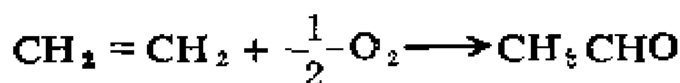
$$Pd+2Cu^{2+}\longrightarrow 2Cu^{+}+Pd^{2+}$$

铜再被空气氧化：



$$2H^{+}+\frac{1}{2}O_2+2Cu^{+}\longrightarrow 2Cu^{2+}+H_2O$$

总和三个反应，得到：



$$CH_2=CH_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3CHO$$

关于此法的机理，多数研究者同意在其过程中有羟基乙基钯（Ⅱ）$HOCH_2CH_2—Pd—$中间物的存在。

15.37 乙酸合成 Acetic Acid Synthesis

在可溶性铑催化剂的存在下，甲醇与一氧化碳反应，提供带有极高选择性的均相合成醋酸。反应式如下：



$$CH_3OH+CO\xrightarrow{Rh}CH_3COOH$$

为了获得最好结果，需要碘甲烷的存在。所提出的催化反应循环包括碘甲烷先转变为乙酰碘，后者与水反应生成乙酸及碘化氢。碘化氢再将甲醇转变为碘甲烷进入循环中。

15.38 油页岩 Oil Shale

含5—20%有机物的层状沉积岩。

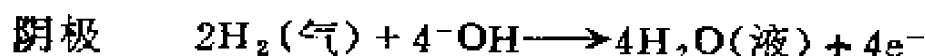
15.39 页岩油 Shale Oil

将油页岩加热或干馏得到的油。

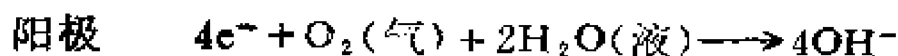
15.40 燃料电池 Fuel Cells

一种电化学电池（俗称伏打电池），其电流是燃料燃烧直接产生的。常用的燃料为氢气、一氧化碳及甲烷。

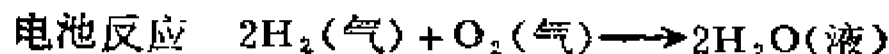
实例：在一种典型燃料电池中，多孔性碳电极（掺杂有活性催化剂金属铂）上冒出氢气和氧气气泡。电极是浸渍在氢氧化钠水溶液中的。其反应为：



阴极　$2H_2(气)+4^{-}OH\longrightarrow 4H_2O(液)+4e^{-}$



阳极　$4e^{-}+O_2(气)+2H_2O(液)\longrightarrow 4OH^{-}$



电池反应　$2H_2(气)+O_2(气)\longrightarrow 2H_2O(液)$

$\varepsilon^{\circ}=1.229V$

这样，气体在连续地消耗，且因电池保持在高温状态，所形成的水立即蒸发掉。

中外人名对照表

Bergius, F.	伯吉尤斯
Broche, H.	布罗亥
Fischer, F.	费歇尔
Haber, F.	哈伯
Pott, A.	帕特
Tropsch, H.	特罗普士
Wacker	瓦克尔

英中名词索引